

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDUARDO HENRIQUE BINDEWALD

CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM ELETRODO MODIFICADO COM
NANOCOMPÓSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO E NANOPARTÍCULAS DE
BISMUTO PARA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CHUMBO E CÁDMIO

CURITIBA
2015

EDUARDO HENRIQUE BINDEWALD

CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM ELETRODO MODIFICADO COM
NANOCOMPÓSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO E NANOPARTÍCULAS DE
BISMUTO PARA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CHUMBO E CÁDMIO

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Química, no
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor
de Ciências Exatas, da Universidade Federal
do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino
Júnior

Co-Orientador: Prof. Dr. Márcio Fernando
Bergamini

CURITIBA
2015

B612c

Bindewald, Eduardo Henrique

Construção e avaliação de um eletrodo modificado com nanocompósito de óxido de grafeno e nanopartículas de bismuto para determinação voltamétrica de chumbo e cádmio/ Eduardo Henrique Bindewald. – Curitiba, 2015.

107 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2015.

Orientador: Luiz Humberto Marcolino JúniorMárcio Fernando Bergamini.

Bibliografia: p. 96-107.

1. Detectores eletroquímicos. 2. Nanopartículas. 3. Bismuto. 4. Chumbo. 5. Cádmio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Marcolino Júnior, Luiz Humberto. III. BergaminiMárcio Fernando Título.

CDD: 681.754

TERMO DE APROVAÇÃO

**CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM ELETRODO MODIFICADO COM
NANOCOMPÓSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO E NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO
PARA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CHUMBO E CÁDMIO**

por

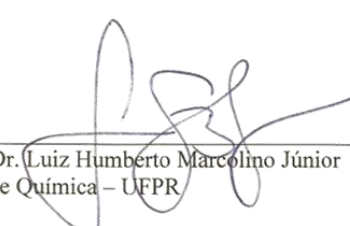
EDUARDO HENRIQUE BINDEWALD

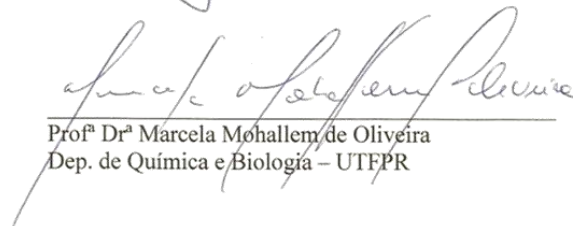
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior
Dep. de Química – UFPR


Prof.ª Dr.ª Marcela Mohallem de Oliveira
Dep. de Química e Biologia – UTFPR


Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 13 de maio de 2015.

Dedico esse trabalho ao meu avô Heinrich Suckerth, que sempre me ensinou coisas boas da vida que não encontramos nos livros, fazendo-o sempre com muito bom humor e afeto, à sua maneira tão peculiar. Em breve estaremos juntos novamente para não fazer nada com bastante capricho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior, pelos já quatro anos de convivência e paciência, pela sua orientação e disponibilidade de colaborar em meu crescimento profissional e pessoal, por todos os conhecimentos transmitidos e principalmente por todos os momentos de amizade.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini, pelas diversas contribuições realizadas para toda minha formação acadêmica desde a graduação à redação deste texto.

Aos colegas Maurício Alberto Poletti Papi, Eduardo Guilherme Cividini Neiva e Arthur Fernandes Schibelbain, em colaborações diretas neste trabalho sejam estas em aspectos experimentais e/ou na discussão de resultados.

Ao programa de pós-graduação em Química da UFPR pela oportunidade de realizar o curso de mestrado, e aos servidores técnicos administrativos Marcelino Câmara e Emilene Alves da Cruz.

Ao professor Patricio Guillermo Peralta-Zamora por suas contribuições no exame de qualificação e defesa.

O professor Aldo José Gorgatti Zarbin por suas contribuições na avaliação do exame de qualificação e infraestrutura cedida.

À professora Marcela Mohallem Oliveira por suas contribuições na avaliação do exame de defesa.

Aos órgãos de fomento, e a CAPES pela bolsa concedida.

À Universidade Federal do Paraná pela estrutura cedida.

À todos os colegas do Laboratório de Sensores Eletroquímicos, Ava Gevaerd, Bárbara Vieiro de Noronha, Cristiane Kalinke, Deonir Agustini, Emmanuelle Alves Carneiro, Fábio Roberto Caetano, Francielle Calegari, Geovane Arruda, Gustavo Martins, Jeferson Luiz Gogola, Letícia Binhara Felipe, Letícia Megumi Ochiai, Lismery Pereira de Souza, Michelle Colman de Oliveira, Paulo Roberto de Oliveira e Priscilla Mengarda, pelo convívio diário e contribuições nos estudos e prévias.

Aos demais colegas do departamento de química, em especial aos integrantes do GQM e da Síntese Orgânica, Fábio da Silva Lisboa, Victor Hugo

Rodrigues de Souza, Juliana Cristina Thomas, Mara Cristina Dalmolim e Thiago Sabino da Silva.

Ao grande companheirismo em muitos momentos do mestrado da Allen Carolina dos Santos Costa. E de todos os outros amigos em especial para Pedro Marcos Maciel, Felipe Rodrigues Magalhães, Adhemar Romero, André de Souza Santos, Leandro Gonçalves Feitosa e Marcelo Bento Rolim, Andressa Ferreira Delgado dos Passos e Jonathan Felipe Krupzak dos Passos, Santana Rebelo e Amanda Maciel.

Aos meus parentes mais próximos que acompanharam esta trajetória, especialmente: Anderson Reiner Lorenz, Petra Kirsten Lorenz e Larissa Kirsten Lorenz. Eliane Sukerth Pantalena, Francisco Pantalena, Nina e Gabi Pantalena.

Agradeço especialmente à minha família que em muitos momentos seguraram as pontas em momentos de tristeza, alegria e desespero, meu pai Eduardo Bindewald, minha mãe Alma Ester Sukerth Bindewald e minha irmã Elisa Raquel Bindewald.

À Deus.

Vou ser feliz e já volto

Paulo Miklos

RESUMO

O presente trabalho descreve a utilização como modificador de eletrodos um nanocompósito de óxido de grafeno e nanopartículas de bismuto (GO-NPsBi), e avaliar seu comportamento eletroanalítico para a determinação de íons chumbo e cádmio. Para a síntese das NPsBi foi empregado como sal precursor o $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (nitrato de bismuto) dissolvido em etilenoglicol e como agente redutor/passivante o ácido ascórbico, dissolvido em álcool etílico, sendo avaliado a razão entre o metal:redutor entre 1:3, 1:6, 1:9 e 1:12. A síntese foi efetivada em banho de ultrassom investigando o tempo de reação entre 2 e 20 minutos. Após 24 horas, o produto foi lavado centrifugado. A caracterização das NPsBi foi realizada através das técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. A partir dos dados de difração de raios X. Foi obtida melhor resposta eletroquímica para a síntese de razão 1:6 e 10 minutos. O óxido de grafeno (GO) foi produzido pela oxidação de grafite por permanganato de potássio em meio ácido e posteriormente esfoliado com o auxílio de um ultrassom de ponta. O nanocompósito foi formado pela dispersão do GO em água ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$) e adicionado neste meio as NPsBi ($1,0 \text{ mg mL}^{-1}$), a mistura foi mantida sobre banho ultrassônico durante 1 hora. Para a avaliação da potencialidade eletroanalítica foram utilizados eletrodos de carbono vítreo (ECV) modificados com as nanocompósito pelo método de *drop casting*, na determinação de $\text{Pb}(\text{II})$ e $\text{Cd}(\text{II})$, adotando um procedimento de redissolução anódica em conjunto com a voltametria de onda quadrada (ASSQW). Foi estudado o pH do tampão acetato utilizado como eletrólito suporte, entre 4,50 e 6,00 obtendo melhor comportamento em pH 4,75. Para a quantidade de modificador, o EQM foi avaliado contendo 5, 10, 15 e 20 μL da suspensão, o qual a quantidade de 15 μL obteve o melhor desempenho. Foi estudado ainda o tempo de deposição e todos os parâmetros da técnica voltamétrica empregado e as condições de compromisso adotadas foram, 120 segundo para tempo de deposição, 10 Hz para frequência, 75 mV para amplitude de pulso e 5 mV para incremento de potencial. Foram construídas curvas analíticas para íons investigados, sendo verificada uma região de resposta linear entre $1,00 \times 10^{-7}$ e $1,41 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para $\text{Pb}(\text{II})$ e $\text{Cd}(\text{II})$, com limites de detecção de 30,3 e 26,6 nmol L^{-1} , respectivamente. Foi possível concluir que a utilização do nanocompósito GO-NPsBi é um potencial modificador para eletrodos melhorando o sinal na determinação de íons inorgânicos, podendo este eletrodo ser utilizado para o controle de descartes em efluentes de $\text{Pb}(\text{II})$ e $\text{Cd}(\text{II})$ dentro dos limites impostos pelo CONAMA, como demonstrado pelo estudo de adição e recuperação em amostras simuladas em água de torneira.

Palavras-chave: Sensores eletroquímicos, Nanopartículas de bismuto, chumbo e cádmio.

ABSTRACT

This study describes the use as electrodes modified with nanocomposite of graphene oxide and bismuth nanoparticles (GO-NPsBi), and evaluate their electroanalytical behavior for the determination of lead and cadmium ions. For the synthesis of NPsBi was used as salt precursor $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (bismuth nitrate) dissolved in ethylene glycol as a reducing agent and / passivating ascorbic acid, dissolved in ethanol, and evaluated the ratio of the metal: reducer between 1:3, 1:6, 1:9 and 1:12. The synthesis was carried out in an ultrasound bath investigating the reaction time between 2 and 20 minutes. After 24 hours, the product was washed centrifuged. The characterization of NPsBi was carried out through the techniques of X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy by Fourier transform. From the data of X-ray diffraction best electrochemical response was obtained for the synthesis ratio of 1:6, 10 minutes. The graphene oxide (GO) was produced by the oxidation of graphite by potassium permanganate in an acid medium and then exfoliated with the aid of an ultrasound tip was nanocomposite formed by dispersing the GO in water (0.1 mg mL^{-1}) and added to this medium to NPsBi (1.0 mg mL^{-1}), the mixture was kept under ultrasonic bath for 1 hour. To evaluate the potential electroanalytical were used glassy carbon electrodes (ECV) with the modified nanocomposite by drop casting method, the determination of Pb (II) and Cd (II), by adopting a procedure anodic stripping voltammetry in conjunction with voltammetric square wave (ASSQW). The study the pH of the acetate buffer used as supporting electrolyte, between 4.50 and 6.00 getting better behavior at pH 4.75. For the amount of modifier, the EQM been reported containing 5, 10, 15 and 20 μL of suspension, wherein the amount of 15 μL performed best. It was also studied the deposition time and all parameters of employee voltammetric technique and commitment conditions were adopted, 120 seconds for deposition time, 10 Hz frequency to 75 mV pulse amplitude and 5 mV for potential growth. Ion analytical curves were constructed investigated for a linear response region being scanned between 1.00×10^{-7} and $1.41 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ to Pb (II) and Cd (II), with detection limits 30.3 and 26.6 nmol L^{-1} , respectively. It was concluded that the use of the GO-NPsBi nanocomposite modifier is a potential for improving the signal electrodes in the determination of inorganic ions, which may be used for the electrode discharges of effluent control in Pb (II) and Cd (II) within the limits imposed by CONAMA, as demonstrated by the study of addition and recovery in simulated in tap water samples.

Keywords: electrochemical sensors, bismuth nanoparticles, lead and cadmium.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FORMA DE VARREDURA DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS: A) LINEAR; B) CÍCLICA.....	20
FIGURA 2 - VARIAÇÃO DAS PRINCIPAIS CORRENTES ENVOLVIDAS NOS EXPERIMENTOS VOLTAMÉTRICOS	21
FIGURA 3 - A) COMPONENTES DA PERTURBAÇÃO DA VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL; B) RESULTANTE DA SOMA DAS COMPONENTES, PONTOS PRETOS EVIDENCIAM A COLETA DE CORRENTE.....	22
FIGURA 4 - A) COMPONENTES DA PERTURBAÇÃO DA VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA; B) RESULTANTE DA SOMA DAS COMPONENTES, PONTOS PRETOS EVIDENCIAM A COLETA DE CORRENTE.....	22
FIGURA 5 - ILUSTRAÇÃO DAS DIFERENTES FORMAS DE CONFINAMENTO QUÂNTICO PARA MATERIAIS DE DIFERENTES DIMENSÕES	29
FIGURA 6 - ILUSTRAÇÃO DAS DIFERENTES MANEIRAS DO FENÔMENO DE TRANSPORTE DE MASSA, DE FORMA: A) PLANAR; B) RADIAL	30
FIGURA 7 - ESQUEMA DE DECORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO PREVIAMENTE FUNCIONALIZADOS.....	34
FIGURA 8 - FORMULA ESTRUTURAL DOS AGENTES REDUTORES UTILIZADOS	41
FIGURA 9 - ROTA SINTÉTICA UTILIZADA PARA A SÍNTESE DAS NPsBi	42
FIGURA 10 - ESQUEMA DE FABRICAÇÃO DO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM NPsBi.....	44
FIGURA 11 - ORGANOGRAMA DA OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO	46
FIGURA 12 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PRECIPITADOS OBTIDOS PARA AS REAÇÕES DO SAL DE BISMUTO COM: A) TOCOFEROL; B) RIBOFLAVINA; C) ÁCIDO ASCÓRBICO	51
FIGURA 13 - IMAGENS DE TEM DAS NPsBi OBTIDAS NOS ESTUDOS PRELIMINARES.....	53
FIGURA 14 - IMAGEM DE TEM DAS NPsBi, A) SEM O EMPREGO DE ULTRASSOM; B) EMPREGANDO O BANHO ULTRASSÔNICO DURANTE A SÍNTESE.....	54

FIGURA 15 - VOLTAMOGRAMAS DO EQM EM TAMPÃO ACETATO PH 4,75 COMO ELETRÓLITO SUPORTE, COM Cd(II) E Pb(II) AMBOS COM CONCENTRAÇÃO DE $3,57 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	55
FIGURA 16 - CORRENTE DE PICO ANÓDICA OBTIDA PARA OS ÍONS METÁLICOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO	56
FIGURA 17 - IMAGENS DE TEM DAS NPsBi DE 2 MIN	57
FIGURA 18 - IMAGENS DE TEM DAS NPsBi DE 5 MIN	58
FIGURA 19 - IMAGENS DE TEM DAS NPsBi DE 10 MIN	59
FIGURA 20 - IMAGENS DE TEM DAS NPsBi DE 20 MIN	60
FIGURA 21 - A) VOLTAMOGRAMAS DO EQM EM TAMPÃO ACETATO pH 4,75 COMO ELETRÓLITO SUPORTE, COM Cd(II) E Pb(II) AMBOS COM CONCENTRAÇÃO DE $1,82 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	62
FIGURA 22 - CORRENTE DE PICO ANÓDICA OBTIDA PARA OS ÍONS METÁLICOS EM FUNÇÃO DA RAZÃO Bi:AA USADA.....	63
FIGURA 23 - IMAGENS DE TEM DAS NPsBi RAZÃO MOLAR 1:3	64
FIGURA 24 - IMAGENS DE TEM DAS NPsBi RAZÃO MOLAR 1:6	65
FIGURA 25 - FIGURA 20 - IMAGENS DE TEM DAS NPsBi RAZÃO MOLAR 1:9....	66
FIGURA 26 - IMAGENS DE TEM DAS NPsBi DE RAZÃO MOLAR 1:12	67
FIGURA 27 - ESPECTRO DE FTIR PARA AS NPsBi, ÁCIDO ASCÓRBICO (AA) E ETILENOGLICOL (EG), MEDIDAS REALIZADAS EM PASTILHAS DE KBr.....	69
FIGURA 28 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NPsBi, *CORRESPONDE AOS PICOS DO SUBSTRATO DE ALUMÍNIO. MEDIDAS REALIZADAS COM TEMPO DE ACÚMULO DE 3 SEGUNDOS	70
FIGURA 29 - IMAGENS DE SEM DO EPCM-NPsBi COM DETECTOR; A) ELÉTRONS SECUNDÁRIOS; B) ELÉTRONS RETROESPALHADOS; C) <i>INBEAM</i> ; E EM D) ESPECTRO DE EDS DAS NPsBi.....	71
FIGURA 30 - COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO NANOCOMPÓSITO GO-NPsBi	74
FIGURA 31 - AVALIAÇÃO DA DETERMINAÇÃO DE ÍONS CHUMBO E CÁDMIO, EM CONCENTRAÇÃO DE $4,98 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ EMPREGANDO ELETRODO MODIFICADO COM GO, COM O NANOCOMPÓSITO GO-NPsBi E NÃO MODIFICADO, PELA TÉCNICA DE ASDPV, COM INCREMENTO DE POTENCIAL DE 5 mV, AMPLITUDE DE PULSO DE 25 mV E TEMPO DE PULSO DE 25 ms	75
FIGURA 32 - IMAGENS DE TEM DO NANOCOMPÓSITO GO-NPsBi	76

FIGURA 33 - IMAGENS DE SEM DO NANOCOMPÓSITO: A) 50000X AMPLIAÇÃO; B) REGIÃO DE ANÁLISE POR EDS NO MODO ÁREA; C) ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA DE GO-NPsBi.....	77
FIGURA 34 - A) DETERMINAÇÃO DE ÍONS CHUMBO POR ASDPV EM PRETO E ASSWV EM VERMELHO; B) DETERMINAÇÃO DE ÍONS CÁDMIO POR ASDPV EM PRETO E ASSWV EM VERMELHO	79
FIGURA 35 - SENSIBILIDADE DA DETERMINAÇÃO EM FUNÇÃO DO pH DA CÉLULA ELETROQUÍMICA. AMPLITUDE DE PULSO DE 25 mV, FREQUÊNCIA DE 30 Hz E INCREMENTO DE POTENCIAL DE 10 mV, TAMPÃO ACETATO pH 4,75	80
FIGURA 36 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO SOB A SENSIBILIDADE DO SENSOR ELETROQUÍMICO. AMPLITUDE DE PULSO DE 25 mV, FREQUÊNCIA DE 30 Hz E INCREMENTO DE POTENCIAL DE 10 mV, TAMPÃO ACETATO pH 4,75.....	81
FIGURA 37 - SENSIBILIDADE EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE MODIFICADOR UTILIZADO NA CONSTRUÇÃO DO SENSOR. AMPLITUDE DE PULSO DE 25 mV, FREQUÊNCIA DE 30 Hz E INCREMENTO DE POTENCIAL DE 10 mV, TAMPÃO ACETATO pH 4,75.....	82
FIGURA 38 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ : A) PARA ÍONS CÁDMIO; B) PARA ÍONS CHUMBO.....	85
FIGURA 39 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² : A) PARA ÍONS CÁDMIO; B) PARA ÍONS CHUMBO.....	87
FIGURA 40 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA OPERAÇÃO EVOLUCIONÁRIA DOS PLANEJAMENTOS FATORIAL UTILIZADOS PARA OTIMIZAR O SINAL ANALÍTICO DE CÁDMIO E CHUMBO.....	88
FIGURA 41 - VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 0,10 A 1,41 µmol L ⁻¹ ; MEDIDAS REALIZADAS EM MEIO DE TAMPÃO ACETATO 0,1 mol L ⁻¹ , pH 4,75, $f = 10$ Hz; AMPLITUDE = 75 mV; INCREMENTO DE POTENCIAL = 5 mV.....	89
FIGURA 42 - CURVAS ANALÍTICAS CONSTRUÍDAS A PARTIR DOS VOLTAMOGRAMAS. A) PARA CÁDMIO; B) PARA CHUMBO.....	90
FIGURA 43 - VALORES DE DESVIO PARA O ESTUDO DE REPETIBILIDADE DO ELETRODO.....	92
FIGURA 44 - VALORES DE DESVIO PARA O ESTUDO DE REPRODUTIBILIDADE DO ELETRODO	93

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PARÂMETROS OTIMIZADOS NA RESPOSTA DO SENSOR ELETROQUÍMICO	49
TABELA 2 - VARIAÇÃO DA SENSIBILIDADE DO MÉTODO EM FUNÇÃO DO TEMPO E TAMANHO DA PARTÍCULA	56
TABELA 3 - RESULTADOS DO ESTUDO DE RAZÃO MOLAR Bi:AA	63
TABELA 4 - BANDAS DE ABSORÇÃO DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO ENCONTRADAS PARA AS NPsBi	69
TABELA 5 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA DE ASSWV	83
TABELA 6 - EFEITOS CALCULADOS PARA OS EXPERIMENTOS REALIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3	84
TABELA 7 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA DE ASSWV	86
TABELA 8 - EFEITOS CALCULADOS PARA OS EXPERIMENTOS REALIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2	87
TABELA 9 - PARÂMETROS DE MÉRITO DO MÉTODO PROPOSTO	90
TABELA 10 - VALORES DE RECUPERAÇÃO OBTIDOS PELO MÉTODO PROPOSTO	94

LISTA DE SIGLAS

AA – Ácido ascórbico

ASDPV – Redissolução anódica por voltametria de pulso diferencial

ASSWV – Redissolução anódica por voltametria de onda quadrada

BiFE – Eletrodo de filme de bismuto

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CVD – Deposição química de vapor

DME – Eletrodo de mercúrio gotejante

DPV – Voltametria de pulso diferencial

DRX – Difractometria de raios X

ECV – Eletrodo de carbono vítreo

EDS - Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

EG – Etilenoglicol

EPC – Eletrodo de pasta de carbono

EPCM – Eletrodo de pasta de carbono modificado

EQM – Eletrodos quimicamente modificados

FAAS – Espectrometria de absorção atômica com chama

FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

GO – Óxido de grafeno

GO-NPsBi – Óxido de grafeno e nanopartículas de bismuto

HMDE – Eletrodo de gota pendente de mercúrio

ICP-OES – Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente

NPs – Nanopartículas

NPsBi – Nanopartículas de bismuto

NTC – Nanotubos de carbono

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

SWV – Voltametria de onda quadrada

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS.....	19
1.2 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS.....	19
1.3 ELETRODOS MODIFICADOS QUIMICAMENTE	23
1.3.1 Matriz auxiliar.....	25
1.4 BISMUTO.....	25
1.4.1 ELETRODOS A BASE DE BISMUTO.....	26
1.5 NANOMATERIAIS	28
1.5.1 Síntese de nanopartículas metálicas	30
1.5.2 Síntese de nanopartículas de bismuto.....	32
1.6 NANOCOMPÓSITOS E ÓXIDO DE GRAFENO.....	33
1.7 OTIMIZAÇÃO DE ROTAS SINTÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS.....	35
1.8 ÍONS CÁDMIO E CHUMBO.....	35
2 OBJETIVOS.....	39
2.1 OBJETIVO GERAL	39
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
3.1 DEFINIÇÃO DA ROTA SINTÉTICA.....	40
3.1.1 Síntese inicial das nanopartículas de bismuto	40
3.1.2 Caracterizações das nanopartículas de bismuto	41
3.2 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE	42
3.2.1 Estudo de tempo de reação.....	43
3.2.2 Estudo de razão Metal:Redutor	43
3.2.3 Construção do eletrodo de trabalho e medidas eletroquímica.....	43

3.2.4. Caracterizações das nanopartículas de bismuto e do nanocompósito GO-NPsBi.....	44
3.3 OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO SENSOR VOLTAMÉTRICO PARA ÍONS Pb(II) E Cd(II)	46
3.3.1 Obtenção do Óxido de Grafeno (GO)	46
3.3.2 Obtenção do nanocompósito GO-NPsBi	47
3.3.3 Construção e avaliação da potencialidade do nanocompósito GO-NPsBi como modificador de eletrodo de carbono vítreo na determinação de íons Pb(II) e Cd(II).....	47
3.3.4 Caracterização eletroquímica do eletrodo de CV modificado com compósito GO-NPsBi.....	48
3.3.5 Avaliação da técnica eletroquímica adequada para a determinação dos íons Pb(II) e Cd (II)	48
3.3.6 Avaliação dos parâmetros químicos e eletroquímicos na determinação dos analitos	49
3.3.7 Construção da curva analítica sob as condições de compromisso.....	49
3.3.8 Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade do eletrodo	50
3.3.9 Determinação de íons chumbo e cádmio em amostras simuladas	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 DEFINIÇÃO DA ROTA SINTÉTICA	51
4.1.1 Avaliação do agente redutor	51
4.1.2 Avaliação do efeito da radiação ultrassônica em substituição à agitação mecânica	53
4.2 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE	55
4.2.1 Tempo de reação.....	55
4.2.2 Estudo da razão Bi:AA.....	62
4.2.3 Caracterizações das nanopartículas.....	68
4.3 OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO SENSOR VOLTAMÉTRICO PARA ÍONS Pb(II) e Cd(II)	73

4.3.1 Caracterização eletroquímica do eletrodo de CV modificado com compósito GO-NPsBi.....	73
4.3.2 Construção e avaliação da potencialidade do nanocompósito GO-NPsBi como modificador de eletrodo de carbono vítreo na determinação de íons Pb(II) e Cd(II).....	74
4.3.3 Caracterização morfológica do nanocompósito GO-NPsBi	75
4.3.4 Avaliação da técnica eletroquímica adequada para a determinação dos íons Pb(II) e Cd (II)	78
4.3.5 Avaliação dos parâmetros químicos e eletroquímicos na determinação dos analitos	79
4.3.6 Curva analítica e parâmetros de mérito	89
4.3.7 Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade	92
4.3.8 Determinação de íons chumbo e cádmio em amostra de água de torneira fortificada	93
5 CONCLUSÕES	95
REFERENCIAS.....	96

1 INTRODUÇÃO

1.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Sensores são dispositivos capazes de realizar a coleta de dados e obtenção de informações de uma amostra e assim correlacionar com parâmetros do meio analisado, tal como temperatura, umidade, ou ainda a presença e quantificação de uma determinada espécie química ¹.

A coleta de dados dos sensores está relacionada com as diversas propriedades da matéria, tais como propriedades ópticas, dando origem aos sensores ópticos, e propriedades elétricas para os sensores eletroquímicos, e em ambos os casos, as pesquisas visam à obtenção de dispositivos mais sensíveis, seletivos e robustos ².

Para sensores eletroquímicos possui três componentes principais um agente reconhecedor, que é responsável pela identificação da espécie desejada na matriz, o transdutor, e o comunicador que transforma o sinal mensurado em um resultado possível de correlacionar com a concentração do analito ¹.

Os sensores eletroquímicos fazem uso das técnicas eletroquímicas para a obtenção de dados, e visando a obtenção de dispositivos com melhor desempenho, pode-se citar a utilização de três principais estratégias: Uso de técnicas mais sensíveis, de métodos de pré-concentração e da modificação da superfície do eletrodo, aspectos que serão abordados mais detalhadamente no decorrer do texto.

1.2 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

A eletroanalítica é o conjunto de técnicas eletroquímicas capazes de criar uma correlação entre a concentração de uma espécie com propriedades elétricas mensuráveis, sejam esses sinais resultados de reações oxirredução, relações de interface ou ainda de todo o seio da solução ³.

Para as diferentes propriedades elétricas há diferentes técnicas eletroanalíticas, gerando assim uma variedade das mesmas.

- Condutometria → Condutividade elétrica ⁴
- Potenciometria → Potencial elétrico ⁵
- Coulometria → Carga elétrica ⁶

Dentre as técnicas eletroanalíticas destaca-se a voltametria, nela as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie são obtidas a partir do registro de curvas corrente/potencial. Devido às diversas formas de se realizar a perturbação e a coleta de dados, a voltametria é técnica mais versátil das técnicas eletroanalíticas, gerando procedimentos mais sensíveis e seletivos.

A primeira modalidade de voltametria seria a voltametria linear na qual a perturbação de potencial é realizada na forma de pequenos incrementos de potencial, vide FIGURA 1A, e a coleta de corrente é realizada em cada incremento de potencial. Quando a varredura é realizada nos dois sentidos formando um ciclo a técnica passa a ser chamada de voltametria cíclica, FIGURA 1B ⁴.

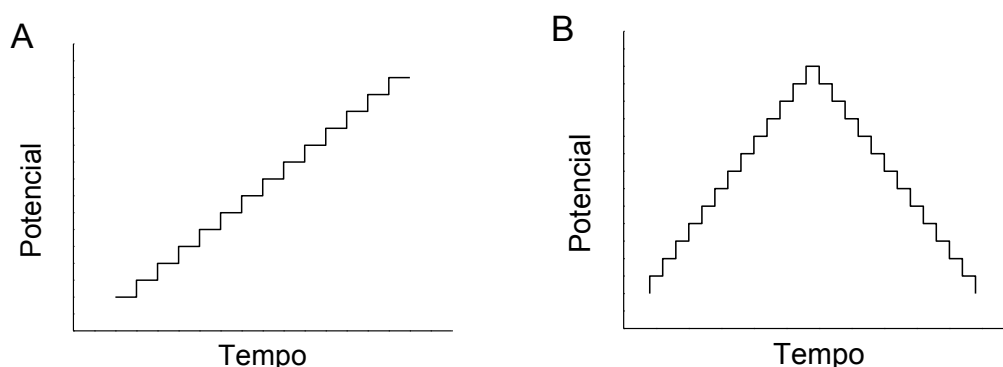


FIGURA 1 - FORMA DE VARREDURA DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS: A) LINEAR; B) CÍCLICA
FONTE: O AUTOR (2015)

Ao se analisar a aplicabilidade em química analítica, essas técnicas clássicas de voltametria geralmente são limitadas para determinações na ordem de $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que atualmente para determinação de traços estes valores são considerados muito elevados.

A principal limitação dessas técnicas está ligada à grande contribuição da corrente capacitiva, a principal corrente de fundo na coleta da corrente. Esta corrente é resultante da polarização do eletrodo gerando a dupla camada elétrica na

superfície do eletrodo que possui comportamento semelhante ao de um capacitor. Juntamente com a corrente capacitiva é observada a corrente faradáica a qual é resultante das reações de oxirredução na superfície do eletrodo, sendo esta a corrente de interesse ³.

A partir dessa limitação passou-se a investigar formas de se aumentar a sensibilidade das técnicas voltamétricas pela minimização da contribuição da corrente capacitiva. Foi então verificado que ambas as correntes decrescem com tempo, porém, o valor da corrente faradáica diminui em uma taxa menor que o da corrente capacitiva, permitindo uma medida discriminatória entre elas como é representado na FIGURA 2.

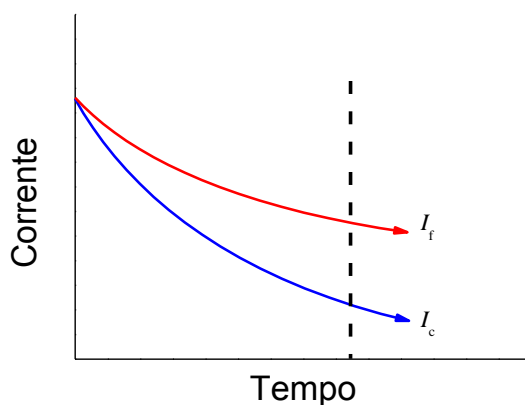


FIGURA 2 - VARIAÇÃO DAS PRINCIPAIS CORRENTES ENVOLVIDAS NOS EXPERIMENTOS VOLTAMÉTRICOS
FONTE: O AUTOR (2015)

Para explorar este fenômeno foram criadas as técnicas pulsadas, como a voltametria de pulso diferencial (DPV do inglês: *differential pulse voltammetry*). Nesta voltametria, a perturbação do meio é realizada de maneira diferente, além da rampa de potencial, são aplicados pequenos pulsos de potenciais, como ilustrado na FIGURA 3A, enquanto que a coleta de corrente é realizada em dois momentos: antes do pulso e ao final do pulso, FIGURA 3B, tendo como resultado a diferença entre elas, minimizando desta forma a contribuição da corrente capacitiva ⁷.

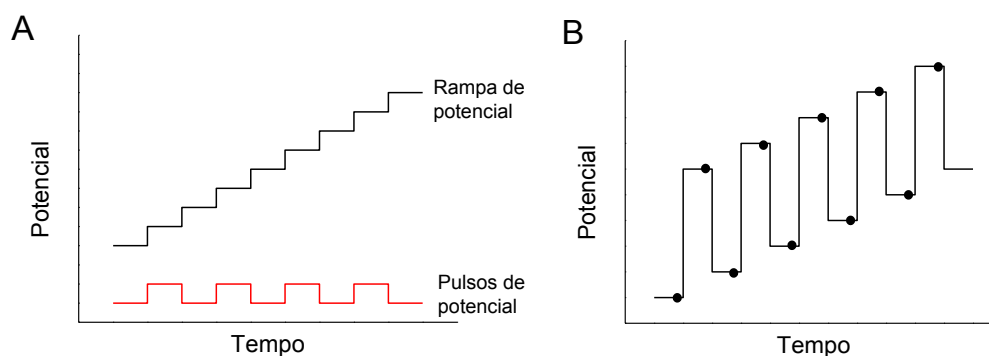


FIGURA 3 - A) COMPONENTES DA PERTURBAÇÃO DA VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL; B) RESULTANTE DA SOMA DAS COMPONENTES, PONTOS PRETOS EVIDENCIAM A COLETA DE CORRENTE
FONTE: O AUTOR (2015)

Mais recentemente foi desenvolvida a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV – do inglês: *square wave voltammetry*). Essencialmente funciona da mesma forma que a DPV, porém os pulsos de potencial são realizados no sentido direto e reverso, FIGURA 4A, gerando dois sinais de corrente e a somatória dos dois processos, amostrados no final de cada pulso, resultam em um maior sinal, vide FIGURA 4B ⁸.

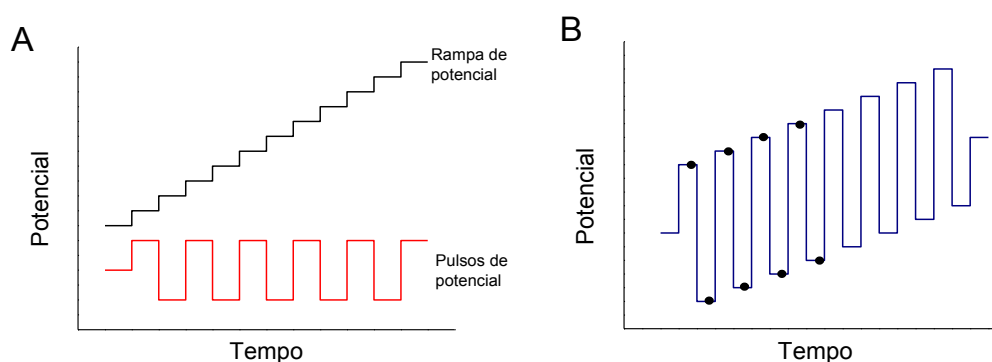


FIGURA 4 - A) COMPONENTES DA PERTURBAÇÃO DA VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA; B) RESULTANTE DA SOMA DAS COMPONENTES, PONTOS PRETOS EVIDENCIAM A COLETA DE CORRENTE
FONTE: O AUTOR (2015)

Apesar do melhor desempenho das técnicas pulsadas com relação ao alcance de limites de detecção mais adequados a análise de traços, muitas vezes estes procedimentos ainda não permitem a quantificação de espécies em concentrações extremamente baixas.

Buscando melhorar o desempenho dessas técnicas voltamétricas, eventualmente podem ser empregados métodos de pré-concentração dos analitos na superfície do eletrodo. Estes podem ser realizados por três estratégias principais, de forma espontânea em circuito aberto, pela aplicação de um potencial constante previamente ao procedimento voltamétrico sendo este um potencial negativo ou ainda positivo, o que resulta em um aumento do sinal de corrente considerável ⁷.

Além de se buscar eletrodos mais sensíveis, estudos visam também a busca por eletrodos mais seletivos e robustos, assim, uma vertente muito explorada no desenvolvimento de sensores eletroquímicos é a modificação química da superfície do eletrodo.

1.3 ELETRODOS MODIFICADOS QUIMICAMENTE

Atualmente, na construção de sensores eletroquímicos, diversos substratos são empregados com destaque para metais como ouro e platina, materiais compósitos, como eletrodos impressos ou ainda materiais carbonáceos como o carbono pirolítico, grafite e carbono vítreo ⁹.

Esses materiais possuem a característica de serem bons condutores e relativamente “inertes”, porém não apresentam bom desempenho quando aplicados na região negativa de potencial, entre outros inconvenientes como a baixa seletividade. Visando contornar esses obstáculos, surgem novas estratégias como a adição de espécies sob a superfície do eletrodo causando mudanças físico-químicas à interface eletrodo/solução, obtendo-se assim novos dispositivos com uma grande diversidade de aplicações, estes eletrodos são chamados de eletrodos quimicamente modificados (EQM) ¹⁰.

O termo EQM foi introduzido por Moses, Wier e Murray ¹¹ em 1975. Posteriormente, muitas modalidades de modificadores e de formas de interação com o substrato vêm sendo exploradas, fator que conferiu aos eletrodos e à eletroanalítica uma enorme versatilidade ¹⁰.

Dentre os métodos de modificação de superfície de eletrodos podemos destacar quatro principais estratégias ⁹:

Modificação por adsorção: Incorporação superficial de espécies na superfície do substrato, sendo essa estratégia simples e rápida, porém limitada a uma monocamada de modificador.

Formação de ligações covalentes: Incorporação de substâncias, explorando grupos funcionais na superfície do eletrodo em reações com as espécies que a serem adicionadas, formando ligação covalente, que resulta em uma interação muito mais efetiva comparada com as modificações por adsorção.

Deposição de filmes poliméricos: Recobrimento da superfície do eletrodo com materiais poliméricos permitindo a imobilização de policamadas que podem ser permeáveis ao eletrólito suporte e à espécie de interesse, podendo causar um aumento da resposta eletroquímica.

Eletrodos compósitos: Estratégia que permite uma modificação interna do material eletródico e não somente da superfície. Geralmente formado pela junção de duas ou mais espécies, sendo pelo menos uma dessas uma fase condutora, como materiais carbonáceos, e uma fase aglutinante do material, com destaque para óleos minerais e polímeros.

Há diversos tipos de modificadores e maneiras de se modificar a superfície dos eletrodos, desde o uso de polímeros condutores ¹², materiais biológicos como antígenos ¹³, materiais adsorventes ¹⁴, entre outros. Recentemente encontram-se muitos relatos na literatura da utilização de nanomateriais como modificadores de eletrodos, desde formas alótropas de carbono como nanotubos de carbono (NTC) ¹⁵; ¹⁶ e grafeno ^{17; 18}, ou nanopartículas metálicas de ouro ¹⁹, prata ²⁰, níquel ²¹ e platina ²².

Dentre as principais maneiras de modificação de eletrodos pode-se destacar a metodologia por *drop-casting*, que consiste em pingar uma gota de uma solução ou dispersão do modificador sobre o eletrodo, e em seguida evaporar o solvente, depositando o modificador. Esse método é bastante utilizado por se tratar de uma metodologia de alta simplicidade e boa eficiência. No entanto, a mesma apresenta a desvantagem de produzir EQM com apenas uma monocamada do modificador imobilizado, o que geralmente limita a faixa de resposta linear ²³.

Outra metodologia consiste na utilização de eletrodos compósitos, possibilitando a modificação interna do material eletródico. Dentre esses eletrodos o mais citado é o uso de pastas de carbono, nos quais pode se realizar a adição do

modificador em meio à pasta de carbono. As principais vantagens apresentadas por esse tipo de modificação é a facilidade de renovação da superfície ²⁴.

1.3.1 Matriz auxiliar

O uso de matrizes auxiliares para melhorar o comportamento do eletrodo, seja na fixação do modificador ou condutividade da superfície do eletrodo é muito explorado em eletroanalítica, com destaque para as principais matrizes, como Náfion® ^{25; 26}, PEDOT ²⁷ e DHP ²⁸.

Após a descoberta dos NTC e posteriormente suas aplicações como modificador de eletrodos, passou-se a utiliza-lo como plataforma para outros modificadores, como nanopartículas metálicas ^{15; 22}, podendo assim ser caracterizado como uma matriz auxiliar. Outros materiais que estão sendo utilizados na mesma vertente como os nanotubos de titanato ^{29; 30}, grafeno ¹⁸ entre outros ³¹.

1.4 BISMUTO

Bismuto é um metal de alta massa molar ($208,98 \text{ g mol}^{-1}$), relativamente quebradiço e de coloração prata esbranquiçada. Possui um brilho iridescente resultado de finas camadas de óxido de bismuto que se forma com facilidade na superfície do metal. É encontrado principalmente na forma de bismutinina (Bi_2S_3) e bismita (Bi_2O_3), em ambos na forma trivalente, porém também se apresenta na forma pentavalente. Apresenta baixo ponto de fusão, 271°C , e devido a suas semelhanças durante muitos anos foi confundido com chumbo, estanho e antimônio, sendo reconhecido apenas como novo elemento em 1753, como resultado do trabalho do pesquisador francês Claude-François Geoffroy (1729-1753). É considerado um metal pouco abundante, de forma que países como Estados Unidos não possuem mais fontes naturais do elemento, obtendo apenas por reciclagem ou importação ³².

Atualmente o bismuto é utilizado em cosméticos por conferir brilho a produtos como esmaltes, outras formas como subnitrato e subsalicilato de bismuto são utilizadas em medicina no combate a diarreia e mais recentemente vem sendo empregado em ligas e soldas em substituição ao chumbo devido à menor toxicidade e capacidade de produzir ligas de baixo ponto de fusão ^{32; 33}.

1.4.1 Eletrodos a base de bismuto

Em eletroanalítica, com uma nova gama de materiais com diferentes propriedades surgindo, alguns estudos focaram em buscar novos modificadores que mimetizassem o comportamento dos eletrodos a base de mercúrio, inicialmente desenvolvidos por Jaroslav Heyrovsky na década de 1920 com a invenção da polarografia.

A grande utilização desses eletrodos a base de mercúrio está ligada às características apresentadas pelo dispositivo, como baixa corrente de fundo, fácil renovação da superfície do eletrodo e principalmente ao alto sobrepotencial para redução de água, formando hidrogênio. Tal comportamento é explorado para a determinação de metais e espécies orgânicas, que apresentam processos redox em valores de potenciais negativos. Além disso, a possibilidade de formação de amalgamas aumenta a interação com esse tipo de analito gerando sinais de corrente mais pronunciados [12].

Apesar das diversas vantagens na utilização do mercúrio, o fator toxicidade ainda se mantém como um inconveniente em se utilizar esse tipo de sistema, uma vez que pode causar contaminação do ambiente, se mal utilizado, ou ainda a intoxicação do operador. Em função disso, pesquisas vêm sendo desenvolvidas para a construção de eletrodos constituídos por novos materiais [17]. Neste contexto surgem os chamados eletrodos *Mercury-Free*, que consistem em eletrodos conhecidos que possuem propriedades semelhantes aos eletrodos a base de mercúrio, contudo com outras características vantajosas como uma menor toxicidade. Dentre os materiais mais utilizados para a substituição do mercúrio podemos citar a utilização de eletrodos a base de antimônio, e a base de bismuto.

Eletrodos a base de antimônio foram reportados primeiramente no ano de 2007, com o trabalho pioneiro de Hocevar e colaboradores ³⁴, que relataram o uso de um eletrodo de filme de antimônio em análises de redissolução de cádmio e chumbo, apresentando uma boa definição e separação dos picos, com resposta linear na faixa de $9,6 \times 10^{-8}$ a $6,7 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ para chumbo e $1,7 \times 10^{-7}$ a $1,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para cádmio, com pré-concentração de 120 segundos. Os limites de detecção calculados foram de $4,3 \times 10^{-9}$ e $6,2 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ para Pb(II) e Cd(II), respectivamente.

Eletrodos a base de bismuto explorados inicialmente por Wang e colaboradores ³⁵, trabalho no qual foi descrita a determinação de íons zinco, chumbo, cádmio e tálio, com destaque para os dois últimos, pois geralmente são observados picos de oxidação em um mesmo potencial, e que o uso de filmes de bismuto permitiu uma separação de picos e consequentemente a determinação de ambas as espécies. Essa propriedade dos eletrodos de bismuto de interação desse elemento com outros metais é interessante e explorada por Arduini e colaboradores ³⁶ que em seu trabalho de revisão descrevem por inúmeros exemplos a capacidade do bismuto em aumentar a sensibilidade da detecção de íons chumbo, podendo essa característica ser extrapolada para outras espécies semelhantes como íons cádmio e zinco.

O bismuto vem sendo usado em diversas formas como modificador de eletrodos, sendo a mais difundida a utilização de filmes de bismuto (BiFE – do inglês *Bismuth Film Electrode*) ³⁷, existindo duas formas principais de construção destes filmes: *in situ* na qual a deposição do filme de bismuto é simultânea com a pré-concentração do analito ³⁶. E *ex situ*, que consiste na formação prévia do filme de bismuto em uma solução contendo apenas eletrólito suporte e íons Bi(III) na qual é imerso o substrato, comumente eletrodo de carbono vítreo; e pela aplicação de potencial suficientemente negativo, no qual os átomos de bismuto são depositados na superfície do eletrodo gerando o BiFE.

Nigovic e colaboradores ³⁸ descreveram a utilização dessa estratégia para a formação de filmes de bismuto e posterior aplicação do BiFE para a determinação dos medicamentos sulfassalazina e olsalazina sódica. Para ambos os analitos os autores exploraram a reação de redução eletroquímica em torno de -0,3V e -0,5V, respectivamente. O método proposto obteve uma região linear de $5,0 \times 10^{-6}$ a $3,5 \times$

10^{-4} mol L⁻¹ e limite de detecção de $1,4 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para a sulfassalazina e uma região linear de $1,0 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e limite de detecção de $2,2 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ para a olsalazina sódica.

Outra possibilidade de utilização dos eletrodos de bismuto é a incorporação de óxidos de bismuto seja em eletrodos convencionais ³⁹ ou ainda em eletrodos impressos como descrito por Khairy e colaboradores ⁴⁰, que modificaram a tinta condutora com óxido de bismuto para após fazer a impressão dos eletrodos. Posteriormente o eletrodo modificado foi empregado para a determinação de íons zinco (II) obtendo uma região linear de 75 a 600 µg L⁻¹ e limite de detecção de 33 µg L⁻¹.

Mais recentemente, trabalhos relatam a utilização de bismuto em escala nanométrica como modificadores de eletrodos ^{25; 41}, como descrito por Malakhova e colaboradores ⁴², que modificaram eletrodos impressos com nanopartículas de bismuto quimicamente sintetizadas e utilizaram o eletrodo construído para a determinação dos íons chumbo (II), cádmio (II) e zinco(II), obtendo limites de detecção na ordem de 0,55, 0,40 e 0,38 µg L⁻¹, respectivamente, através da técnica de voltametria e onda quadrada com redissolução anódica.

1.5 NANOMATERIAIS

Por definição nanopartículas (NPs) são aglomerados de algumas centenas ou milhares de átomos, formando partículas com dimensões entre 1 e 100 nm.

Richard P. Feynman é considerado o precursor do conceito de nanotecnologia, pois foi o primeiro a apresentar suas ideias a cerca do assunto em 1959, na Conferência anual da Sociedade americana de Física. Feynman dissertou sobre as inúmeras possibilidades de propriedade distintas dos materiais quando esses se apresentam em escalas muito reduzidas, o físico é lembrado pela célebre frase dita nesta palestra “Por que não podemos escrever os 24 volumes inteiros da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete?” (traduzido do inglês) ⁴³, tal colocação sugere as potencialidades de se estudar materiais em pequena escala.

O termo “nanotecnologia”, entretanto, só foi introduzido pelo professor Norio Taniguchi 15 anos após o discurso acima citado, e foi designado para descrever a produção e aplicação de materiais em escala menor que $1\ \mu\text{m}$ ⁴⁴. Contudo, atualmente, para serem consideradas nanomateriais, o material nanométrico deve possuir ao menos uma dimensão em escala nanométrica e uma propriedade diferente do seu material *bulk* ⁴⁵.

Comumente esse comportamento é observado abaixo de um determinado tamanho, o qual é denominado como tamanho crítico. Uma característica importante das nanopartículas é que devido ao seu tamanho reduzido, os efeitos de tensão superficial aumentam, tornando assim os átomos da superfície mais ativos, causando dessa forma uma relevante alteração para as características termodinâmicas das NPs, como maior reatividade, atividade catalítica entre outras ⁴⁶.

Outra questão importante nos nanomateriais é a forma dessas espécies, dando origem a diferentes formas, bem explicados pelo confinamento quântico, vide FIGURA 5, tal como materiais ditos sólidos estendidos tridimensionalmente, considerados *bulk*, como materiais bidimensionais, na forma de folhas, exibindo uma dimensão nanométrica, unidimensionais como fios, possuindo duas dimensões nanométricas e por fim materiais ditos como pontuais, como o caso das nanopartículas possuindo as três dimensões em escala nanométrica formando o que são chamados de *quantum dots* ou em alguns casos de nanopartículas ⁴⁷.

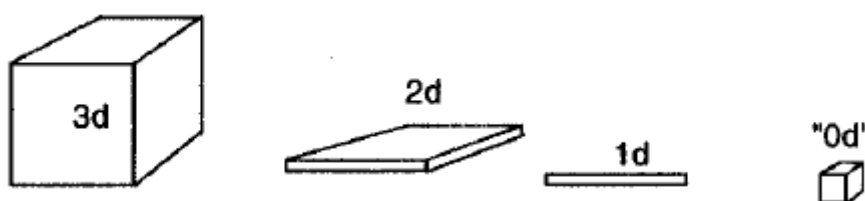


FIGURA 5 - ILUSTRAÇÃO DAS DIFERENTES FORMAS DE CONFINAMENTO QUÂNTICO PARA MATERIAIS DE DIFERENTES DIMENSÕES
FONTE: ADAPTADO DA REFERÊNCIA ⁴⁷

O grande volume de estudos relacionados à nanopartículas está associado às características diferenciadas acima citadas. Essas características podem ser propriedades ópticas, luminescentes, catalíticas ou ainda eletroquímicas, as quais são exploradas na modificação de eletrodos, como a melhora no transporte de massa, pois o tamanho reduzido das nanopartículas permite uma difusão do analito

de forma radial à superfície do eletrodo, vide FIGURA 6, e não de maneira planar que comumente ocorre em eletrodos *bulk*. Outra propriedade explorada é a maior contribuição de átomos de superfície dos nanomateriais, ocasionando maior reatividade por apresentarem suas coordenações incompletas, o que leva, em alguns casos, a um alto desempenho catalítico ⁴⁸.

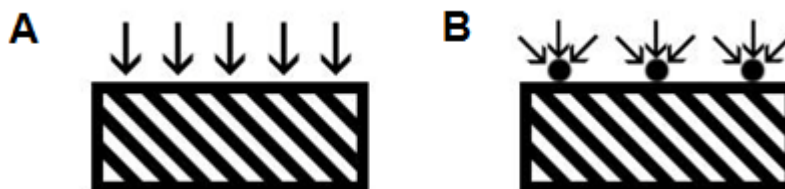


FIGURA 6 - ILUSTRAÇÃO DAS DIFERENTES MANEIRAS DO FENÔMENO DE TRANSPORTE DE MASSA, DE FORMA: A) PLANAR; B) RADIAL
FONTE: O AUTOR (2015)

O bom desempenho das nanopartículas na construção de sensores eletroquímicos foi discutida por Papi em sua dissertação ⁴⁹, na qual o autor estudou a quantidade de prata ativa na superfície de um eletrodo modificado com nanopartículas de prata e comparou com um eletrodo de prata *bulk*, na qual foi verificado que ao normalizar pela área geométrica, obteve-se 55 vezes mais prata ativa quando utilizada em escalas nanométricas.

1.5.1 Síntese de nanopartículas metálicas

Diversas estratégias são utilizadas para a síntese de nanopartículas, das quais podemos classificar em duas principais categorias: sínteses *Bulk down* (síntese física), que consiste na quebra de partículas em escala macroscópica até a fragmentação de partículas ao tamanho nanométrico, realizada pelo bombardeamento com feixes de elétrons ⁵⁰ ou raios X ⁵¹, entre outras formas.

A segunda estratégia para a síntese de nanomateriais seria por métodos químicos (*atom up*), podendo ser subdivididos em métodos eletroquímicos de síntese de nanopartículas metálicas, e podem-se categorizar estes por duas estratégias principais, pela adsorção prévia dos íons metálicos na superfície do eletrodo e posterior redução dos mesmos à forma metálica ²⁵, ou pela aplicação de

procedimentos voltamétricos na presença do precursor metálico e um estabilizante das partículas formadas ⁵².

E ainda sínteses químicas propriamente ditas, nas quais há dois processos fundamentais envolvidos: a nucleação e o crescimento. Tais processos foram propostos por LaMer e colaboradores ⁵³, numa primeira etapa um pequeno número dos átomos se unem gerando os primeiros núcleos, a formação destes núcleos ocorre apenas após atingida a condição de supersaturação destes átomos no meio de reação. Sobre esses núcleos acontece o segundo processo, no qual novos átomos são aderidos à superfície destes núcleos configurando o crescimento primário das partículas, além deste fenômeno, pode ocorrer o coalescimento desses núcleos sendo este o crescimento secundário (*Ostwald ripening*), o qual é responsável pela formação de partículas maiores.

O crescimento primário ocorre enquanto a concentração dos átomos formadores da partícula em solução for maior que a concentração de saturação, com a reação a concentração dos átomos formadores tende a diminuir e abaixo da concentração de saturação, o crescimento das partículas ocorrerá apenas pelo coalescimento das mesmas ⁵³.

A tendência do sistema, após a etapa de nucleação seria o crescimento descontrolado dos núcleos, visando diminuir a área superficial e, assim aumentar termodinamicamente a estabilidade das partículas ao final da reação. Portanto para a formação de materiais em escala nanométrica, os métodos químicos atuam buscando impedir este crescimento descontrolado. Isto pode ser feito de duas principais formas: através da estabilização por cargas, pela adição de espécies de mesma carga na superfície das partículas causando uma repulsão eletrostática entre as superfícies impedindo um coalescimento das partículas, ou por estabilização por efeito estérico, na qual espécies conhecidas como passivantes, interagem com a superfície das partículas e o impedimento estérico criado evita o coalescimento ⁵⁴.

Outra questão relevante nas sínteses químicas de nanomateriais é realizar a formação dos núcleos ao mesmo tempo e de maneira rápida, isto é, deve haver uma curta etapa de nucleação. Isto possibilita que as partículas possuam tamanhos muito semelhantes ao final da reação, configurando uma estreita distribuição de tamanhos

1.5.2 Síntese de nanopartículas de bismuto

Visando explorar as propriedades do bismuto com as vantagens de se trabalhar com materiais nanométricos, diversos autores relatam a síntese de nanopartículas de bismuto ^{25; 42; 56; 57}.

Toghill e colaboradores ⁵⁷, descrevem a obtenção de nanopartículas de bismuto sobre eletrodos de diamante dopado com boro através da aplicação de -1,2 V por 15 segundos, resultando na formação de NPsBi. Depois de modificado o eletrodo foi submetido à determinação de íons chumbo (II) e cádmio (II) pela técnica de ASSWV, obtendo limites de detecção na ordem de 1,9 e 2,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Utilizando uma rota *bulk down*, Zhao e col. ⁵⁶, descrevem a síntese de nanopartículas de bismuto com tamanho médio de 50 nm. Os autores dispersaram 0,5 g de grânulos de bismuto em 30 mL de parafina e o sistema foi mantido a 280° C durante 10h. Após o período de refluxo, o sobrenadante foi transferido para outro recipiente e resfriado espontaneamente até temperatura ambiente. Após lavado e centrifugado com clorofórmio obtiveram as NPsBi.

Por métodos químicos López-Salinas e colaboradores ⁵⁸ propuseram a obtenção de NPs de bismuto, Bi_2O_3 e BiOCl . Para obtenção das NPsBi metálico os autores utilizaram NaBH_4 como agente redutor e nitrato de bismuto em meio a ácido nítrico, para a síntese de Bi_2O_3 o precursor metálico foi dissolvido em ácido nítrico assim como a para a síntese do material metálico, porém neste caso, o agente redutor empregado foi hidróxido de sódio e após a síntese o material foi seco à 400° C por 30 minutos. Por fim, na síntese de BiOCl , o nitrato de bismuto foi dissolvido em uma mistura de $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ de 1:3 e o agente redutor utilizado foi hidróxido de amônio, em todos os casos o material obtido apresentou tamanho médio de 100 nm.

1.6 NANOCOMPÓSITOS E ÓXIDO DE GRAFENO

Nanocompósito é por definição um material obtido pela união de dois ou mais componentes, sendo que ao menos um dos materiais utilizados está em escala nanométrica ⁴⁶.

Tal possibilidade se mostra interessante, pois permite explorar as propriedades dos materiais em sinergia, intensificar ou ainda obter uma propriedade nova. Podem-se classificar os nanocompósitos de acordo com sua constituição. Existindo três principais tipos: orgânico-orgânico, inorgânico-inorgânico e orgânico-inorgânico ou híbrido. Os nanocompósitos orgânico-orgânico são formados por nanocargas de um material orgânico dispersas em uma matriz polimérica. Enquanto que os nanocompósitos do tipo orgânico-inorgânico são formados a partir de um polímero com carga inorgânica nanométrica dispersa ⁵⁹.

Já no caso de nanocompósitos inorgânico-inorgânico, pode-se citar a formação mistura de um ou mais minerais, tais como, cimento, cal e gipsita, com pequena fração de nanopartículas inorgânicas. Ou ainda do emprego de formas alotrópicas inorgânicas de carbono decorados com nanopartículas de materiais inorgânicos ^{15; 18; 60; 61}.

Tal estratégia é descrita por Georgakilas e colaboradores ⁶⁰, que descreveram a decoração de nanotubos de carbono com nanopartículas metálicas e de semicondutores a partir da redução dos íons metálicos previamente adsorvidos sobre os nanotubos por interações de van der Waals, os autores ainda reportam a possibilidade de se funcionalizar a superfície dos nanotubos de carbono pela utilização de agentes oxidantes, e que ao se usar essa estratégia há uma maior quantidade de sítios de interação realizando uma decoração mais efetiva e homogênea, como demonstrado na FIGURA 7.

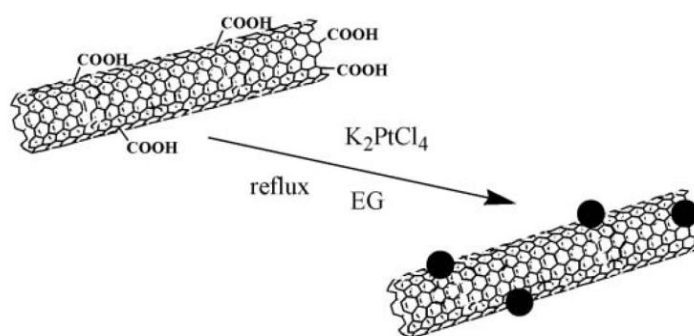


FIGURA 7 - ESQUEMA DE DECORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO PREVIAMENTE FUNCIONALIZADOS
FONTE: ADAPTADO DE ⁶⁰

Mais recentemente estudos apresentam a estratégia de utilização de folhas de grafeno e óxido de grafeno de forma análoga aos NTC. Como descrito por Liang e colaboradores ⁶¹, que relatam obter baterias de íon-lítio com melhor desempenho ao se utilizar grafeno em conjunto com nanopartículas de estanho como ânodo da bateria, comparadamente com um ânodo formado apenas por estanho.

O grafeno é um material bidimensional em forma de folha, constituído apenas de átomos de carbono com hibridização sp^2 , sendo considerada outra forma alótropa do carbono. Considera-se que até 10 folhas empilhadas ainda constitui o material como grafeno, após isso já é tratado como grafite. Inicialmente este material foi isolado por Novoselov e colaboradores ⁶², pela esfoliação mecânica de grafite pirolítico.

Atualmente, existem diversas formas de se obter folhas de grafeno descritas, tais como: decomposição de etanol utilizando plasma de argônio ⁶³, e deposição química de vapor (CVD – do inglês: *chemical vapour deposition*) utilizando catalisadores metálicos como filme de níquel ⁶⁴. Porém a maior parte dos métodos descritos são adaptações da metodologia de Hummers e Offeman ⁶⁵, que inicialmente descreve a obtenção de óxido de grafite, pelo uso de ácido sulfúrico e permanganato de potássio como agentes oxidantes. A etapa posterior que trata da esfoliação deste óxido de grafite e gera como produto o óxido de grafeno é a etapa mais recentemente explorada em diversas formas, como o uso de microondas ⁶⁶, banhos ultrassônicos ⁶⁷, entre outros.

Diversas formas de redução do óxido de grafeno (GO – do inglês: *graphene oxide*) estão já descritas na literatura, contudo, estão já descritos na literatura que o próprio GO que possui propriedades particularmente interessantes, como uma

grande quantidade de grupos funcionais oxigenados o que confere ao material uma capacidade de realizar interações com outras espécies como adsorção de íons metálicos, uma vez que esses grupos possuem carga contrária aos íons metálicos, geralmente, positiva ⁶⁸.

A possibilidade de interação dos grupos funcionais do GO é a principal razão dos recentes trabalhos que utilizam esse material como uma matriz auxiliar na formação de nanocompósitos e posteriormente na modificação de eletrodos.

1.7 OTIMIZAÇÃO DE ROTAS SINTÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS

Ao se propor uma rota sintética inédita para a obtenção de nanopartículas, em geral, busca-se obter um material de um determinado tamanho e forma e uma estreita distribuição de tamanho.

Para se caracterizar esse tamanho e forma das partículas são utilizadas técnicas como microscopia eletrônica de transmissão (TEM – do inglês: *transmission electronic microscopy*) e microscopia eletrônica de varredura (SEM – do inglês: *scanning electronic microscopy*), além de outras técnicas de caracterização de suporte, como: difratometria de raios X e análise termogravimétrica ⁵⁴.

Existe uma nova vertente na síntese de nanomateriais que visa uma aplicação específica, isto é, produzir o material que possua as melhores propriedades para o fim escolhido independente do tamanho/forma do material ^{69; 70}. Entretanto pouco se encontra na literatura de sínteses focadas no comportamento eletroanalítico do material, o que sugere uma nova possibilidade de avaliação.

1.8 ÍONS CÁDMIO E CHUMBO

Para avaliar o comportamento eletroquímico de materiais, geralmente são utilizadas espécies chamadas de sondas, que possuem comportamento já amplamente explorado na literatura. Podendo citar como materiais orgânicos,

paraquat ⁷¹, dopamina ⁷² e no caso de íons inorgânicos o ferricianeto, um dos mais utilizados ⁷³ além de íons metálicos, como chumbo e cádmio ^{36; 74; 75}.

Dentre as sondas acima citadas, os íons metálicos possuem um grande apelo ambiental e de saúde pública, pois a intoxicação por íons chumbo leva a graves casos de problemas renais, na medula óssea e neurológicos como a encefalopatia, que se agrava quando ocorre em crianças levando à um retardamento no desenvolvimento cognitivo, e consequentemente, à crianças com baixo níveis de QI ⁷⁶.

No caso de íons cádmio a intoxicação por esse elemento também causa efeitos no sistema nervoso tendo repercussões no sistema da visão e do olfato e alterações neurológicas diversas. Efeitos neuropsicológicos também são atribuídos à intoxicação ao cádmio, como alterações na memória e da velocidade psicomotora. Estudo mais recentes demonstram que, apesar de não saber exatamente a relação existente, há diversos casos de aparecimento de cancro da próstata, ou seja, a incidência de câncer de próstata e homens que estão frequentemente expostos à cádmio é relevantemente maior ^{77; 78}.

O chumbo é aplicado na construção civil, em baterias ácidas, na indústria bélica no fabrico de munição, na construção de barreiras e coletes de proteção contra radiação raios X, e na indústria de materiais elétricos como parte de ligas metálicas para a produção de soldas, fusíveis e revestimentos de cabos elétricos ³³.

O cádmio é majoritariamente utilizado para a fabricação de baterias níquel-cádmio e em galvanoplastia que consiste em revestir superfícies com a deposição de metais, sendo cádmio um dos metais utilizados para tal procedimento. Mais recentemente cádmio está sendo utilizado para a construção de células fotovoltaicas devido a sua propriedade de semicondutor ^{79; 80}.

Uma das principais fontes de chumbo e cádmio como contaminante são indústrias, e quando seus resíduos não são devidamente tratados e descartados, pode ocorrer a contaminação de solos e principalmente de corpos hídricos. Quando contaminados, esse corpos hídricos podem gerar grandes impactos ambientais, seja para a flora quanto para a fauna, e uma vez que os seres humanos são considerados o topo da cadeia alimentar está sujeito a efeitos de bioacumulação ⁸¹.

Atualmente no Brasil, a lei vigente que regula a qualidade de lançamento de efluentes é a Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente

(CONAMA) que consiste na alteração e complementação da Resolução 357/2005 ⁸². Nesta resolução está descrito os valores máximos permitidos de padrões de lançamento de efluentes para chumbo total de 0,5 mg L⁻¹ e para cádmio total de 0,2 mg L⁻¹.

Os métodos oficiais para a determinação de íons cádmio e chumbo são: espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS – do inglês: *flame atomic absorption spectroscopy*) e espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES do inglês: *inductively coupled plasma – optical emission spectrometry*). Assim diversos trabalhos na literatura descrevem a utilização dessas técnicas para a determinação dos íons chumbo e cádmio em diferentes matrizes, tal como: alimentos ⁸³, materiais poliméricos ⁸⁴ e sedimentos de rios ⁸⁵.

Apesar das técnicas acima citadas apresentarem excelentes desempenhos como detectabilidade e sensibilidade, possibilitando utiliza-las na quantificação dos analitos em níveis traço, alguns inconvenientes dificultam seus usos, como o alto custo do equipamento e de operação do mesmo. Diante disso, estudos sugerem a utilização de métodos alternativos na determinação dos íons chumbo e cádmio, para isso os métodos eletroquímicos anteriormente explicados neste documento.

Figueiredo-Filho e colaboradores ⁸⁶ descreveram a utilização de um eletrodo descartável de cobre modificado com filmes de bismuto e posterior determinação voltamétrica de íons chumbo e cádmio por ASSWV, obtendo uma região linear de resposta para Cd(II) de $9,9 \times 10^{-7}$ a $1,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e limite de detecção de $5,3 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, e para Pb(II) uma região linear de $1,3 \times 10^{-6}$ a $1,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e limite de detecção de $8,3 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

Por sua vez, Toghill e colaboradores ⁸⁷ descreveram a determinação dos íons chumbo e cádmio por voltametria linear aliada a redissolução anódica, utilizando como eletrodo de trabalho: eletrodo de diamante dopado com boro, modificado com nanopartículas de antimônio, e pela proposta foi possível obter uma região linear de resposta para Cd(II) e Pb(II) de 50 a 500 µg L⁻¹ e limite de detecção de 38,1 µg L⁻¹ para Cd(II), e 25,4 µg L⁻¹ para Pb(II).

Por fim, Chen e colaboradores ²⁶, citam a modificação de um eletrodo de carbono vítreo utilizando o compósito de Bi/Náfion/Polianilina-tiolatada para a determinação de chumbo e cádmio pela técnica de ASSWV, obtendo uma região linear de resposta de 0,1 a 30 µg L⁻¹ para Pb(II) e 0,1 a 20 µg L⁻¹ para Cd(II),

atingindo limites de detecção na ordem de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ para íons chumbo e $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ para íons cádmio.

Diante do panorama apresentada nesta breve introdução, sugere-se a construção de um eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de bismuto sintetizadas visando melhoras nas propriedades elétricas do material, com o objetivo de se determinar íons chumbo e cádmio.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanopartículas de bismuto através de uma rota inédita, otimizando os parâmetros da síntese com base na resposta eletroquímica do material para a determinação de íons chumbo e cádmio e posterior aplicação em amostras simuladas de interesse de saúde pública.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de bismuto através de uma rota alternativa.
- Avaliar a potencialidade do emprego de ultrassom na síntese das NPsBi.
- Otimizar a síntese baseando-se na sensibilidade obtida para curvas analíticas para a determinação de íons chumbo e cádmio.
- Caracterizar estruturalmente, morfologicamente e eletroquimicamente as NPs obtidas.
- Avaliar a melhor estratégia para modificação de eletrodos a base de carbono com NPsBi.
- Sintetizar um nanocompósito formado por nanopartículas de bismuto e óxido de grafeno.
- Avaliar potencialidade da utilização do nanocompósito na modificação dos eletrodos.
- Avaliar a melhor técnica voltamétrica para a determinação dos íons metálicos.
- Otimizar todos os parâmetros químicos e da técnica escolhida na determinação.
- Obter os parâmetros de mérito do procedimento proposto na determinação de íons chumbo e cádmio, e aplicar o sensor proposto a amostras simuladas de lançamento em efluentes.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para facilitar a descrição dos estudos realizados, a parte experimental e os resultados e discussão serão divididos em três capítulos distintos: Definição da rota sintética, otimização da síntese e otimização e aplicação do sensor voltamétrico.

3.1 DEFINIÇÃO DA ROTA SINTÉTICA

3.1.1 Síntese inicial das nanopartículas de bismuto

Visando a diminuição de variáveis de síntese, buscaram-se alternativas de agentes redutores que fossem capazes de realizar não somente a redução dos íons bismuto(III), mas também realizasse a passivação das nanopartículas formadas, evitando o coalescimento das mesmas. De modo que a síntese inicial foi baseada nos trabalhos de Nadagouda e Varma ^{88; 89}, que utilizaram agentes naturais, mais especificadamente a vitamina B2 (Riboflavina), e obtiveram êxito na síntese de nanopartículas de ouro, prata, paládio e platina, mas não avaliaram para a síntese de nanopartículas de bismuto (NPsBi). Os autores reportaram a realização da síntese em meio a etanol e etilenoglicol em temperatura ambiente, condições estas utilizadas neste trabalho.

Inicialmente foi avaliado qual o agente redutor a ser utilizado na síntese, para isso, foram preparadas diferentes soluções de 5,0 mL de concentração $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, de tocoferol (Galena[®], 90% a 110%), riboflavina (Galena[®], 99%) ou ácido ascórbico (Sigma-Aldrich[®], 99%), sendo as três espécies avaliadas vitaminas, vide FIGURA 8, e em meio de etanol P.A. (Carloerba[®], 99,6%) em balões de fundo redondo de 25 mL. Em um béquer de 10 mL foram preparadas soluções de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de bismuto pentahidratado (Vetec[®], 98%) em meio de etilenoglicol (Carloerba[®], 98%). A solução contendo o precursor metálico foi injetada com o auxílio de uma seringa, garantido uma injeção rápida. Essa solução foi mantida sob agitação mecânica durante 10 minutos e, após o tempo reacional,

foram adicionados 1,0 mL de NaOH 3,0 mol L⁻¹ e 20 mL de acetona (J.T. Baker, 99%). A mistura foi deixada em repouso por 24 horas, posteriormente o precipitado foi lavado e centrifugado três vezes com auxílio de etanol.

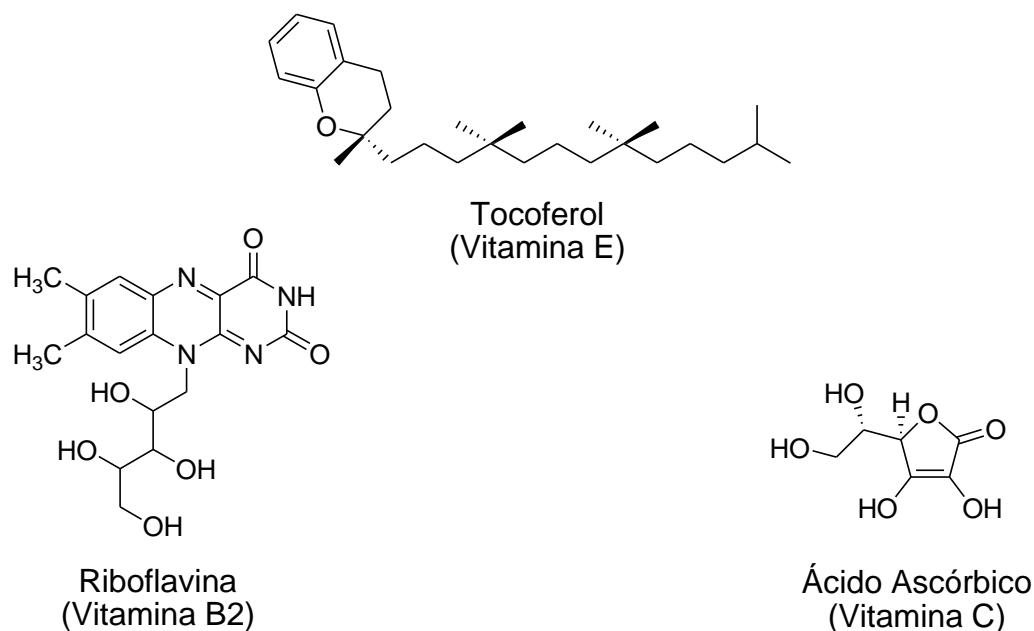


FIGURA 8 - FORMULA ESTRUTURAL DOS AGENTES REDUTORES UTILIZADOS
FONTE: O AUTOR (2015)

A síntese foi realizada sob as mesmas condições, sendo apenas a agitação mecânica substituída por irradiação ultrassônica, utilizando um banho ultrassônico da Cristófoli de 42 kHz.

3.1.2 Caracterizações das nanopartículas de bismuto

Os produtos das sínteses foram analisados por difratometria de raios X (DRX). Os difratogramas de raios X, em modo varredura, foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), realizadas no equipamento JEOL JEM 1200, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR em potência de 120 kV. Para essa análise as amostras foram

preparadas, com auxílio de uma micropipeta, uma gota da dispersão de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ das amostras de nanopartículas em água sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono.

Por fim foram realizadas medidas de Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – do inglês: *Fourier transform infrared spectroscopy*): Os espectros de FTIR foram obtidos em um equipamento BioRad FTS3500GX, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 acumulações por espectro, utilizando-se pastilhas de KBr.

3.2 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE

As sínteses foram realizadas pelo mesmo procedimento descrito na seção 3.1.1. Porém foram avaliados a os parâmetros da reação de: proporção entre tempo de reação e o metal:redutor. Segue abaixo o esquema ilustrativo, vide FIGURA 9.

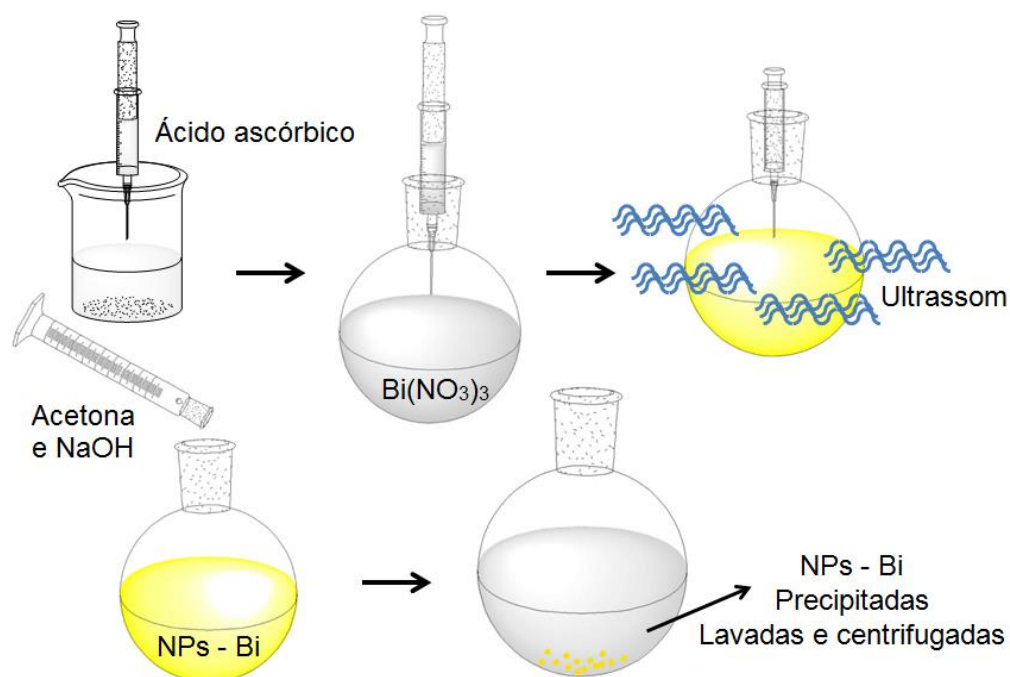


FIGURA 9 - ROTA SINTÉTICA UTILIZADA PARA A SÍNTESE DAS NPsBi
FONTE: O AUTOR (2015)

3.2.1 Estudo de tempo de reação

Para se otimizar o tempo de reação fixou-se a razão Metal:Redutor em 1:9, e variou-se o tempo de 2 a 20 minutos. Para considerar o melhor tempo de reação foram realizadas medidas eletroquímicas para a determinação de íons chumbo e cádmio. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N gerenciado pelo software NOVA 1.10.3. Adotou-se o procedimento de redissolução anódica em conjunto com a voltametria de pulso diferencial (ASDPV), utilizando tempo de deposição de 120 segundos com a aplicação de -1,10 V. Para a redissolução foi utilizado um intervalo de potencial entre -1,10 V a -0,35 V, com amplitude de pulso de 25 mV, tempo de modulação de 25 ms, incremento de potencial de 5 mV, tempo de pulso de 50 ms e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

3.2.2 Estudo de razão Metal:Redutor

Para se realizar o estudo de razão foi fixado o melhor tempo obtido no estudo anterior e variado a razão nos valores: 1:3, 1:6, 1:9 e 1:12. As medidas foram realizadas seguindo o mesmo procedimento descrito no estudo anterior.

3.2.3 Construção do eletrodo de trabalho e medidas eletroquímica

As NPsBi obtidas em todas as sínteses foram utilizadas para a confecção do EQM. Para isso, inicialmente foi avaliada a estratégia da modificação de eletrodos de pasta de carbono.

Para confecção desses eletrodos, uma pasta de carbono foi obtida a partir de uma mistura de 65% em massa de grafite (Sigma®, >99% pureza), 25% de óleo mineral (Nujol®) e 10% de modificador (NPsBi). A pasta foi introduzida na ponta de

um fio condutor de cobre revestido por um tubo de PVC, como exemplificado pela FIGURA 10.

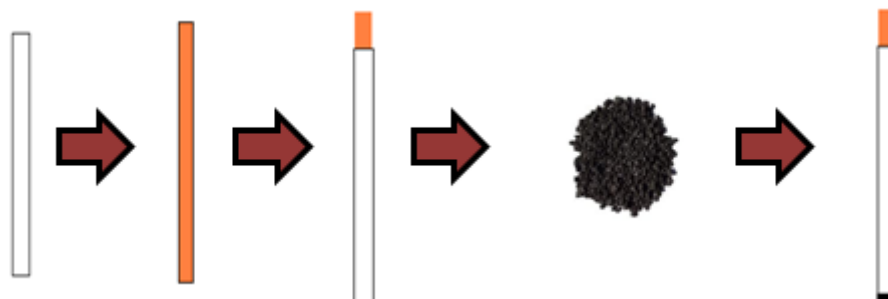


FIGURA 10 - ESQUEMA DE FABRICAÇÃO DO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM NPsBi
FONTE: O AUTOR (2015)

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos: eletrodo auxiliar de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e o EQM como eletrodo de trabalho, utilizando a técnica de ASDPV em meio de tampão acetato $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,75, acoplada a um potenciostato/galvanostato $\mu\text{AutoLab Type III}$, gerenciado pelo software NOVA 1.10.

3.2.4. Caracterizações das nanopartículas de bismuto e do nanocompósito GO-NPsBi

Nesta etapa do trabalho foram realizadas as demais caracterizações necessárias do material, além de novas imagens de TEM e raios X realizadas como descrito na seção 3.1.2.

Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura (SEM) no equipamento Tescan gerenciado pelo software da MIRA, do Grupo de Química de Materiais, as imagens foram obtidas sem realizar a metalização da superfície. As amostras foram preparadas adicionando-se, com auxílio de uma micropipeta, uma gota da dispersão do nanocompósito GO-NPsBi sobre o substrato de silício, e também de um disco de pasta de carbono modificada com NPsBi. Acoplado a este

equipamento foram realizadas medidas de Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS – do inglês: *energy dispersive X-ray spectroscopy*) com aplicação de potencial de 10 e 15 kV.

3.3 OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO SENSOR VOLTAMÉTRICO PARA ÍONS Pb(II) E Cd(II)

3.3.1 Obtenção do Óxido de Grafeno (GO)

O óxido de grafeno utilizado nesse trabalho foi cedido pelo grupo de química dos materiais (GQM). A oxidação do grafite foi realizada através de modificações no método Hummers e Offerman ⁶⁵ como ilustrado no organograma abaixo.

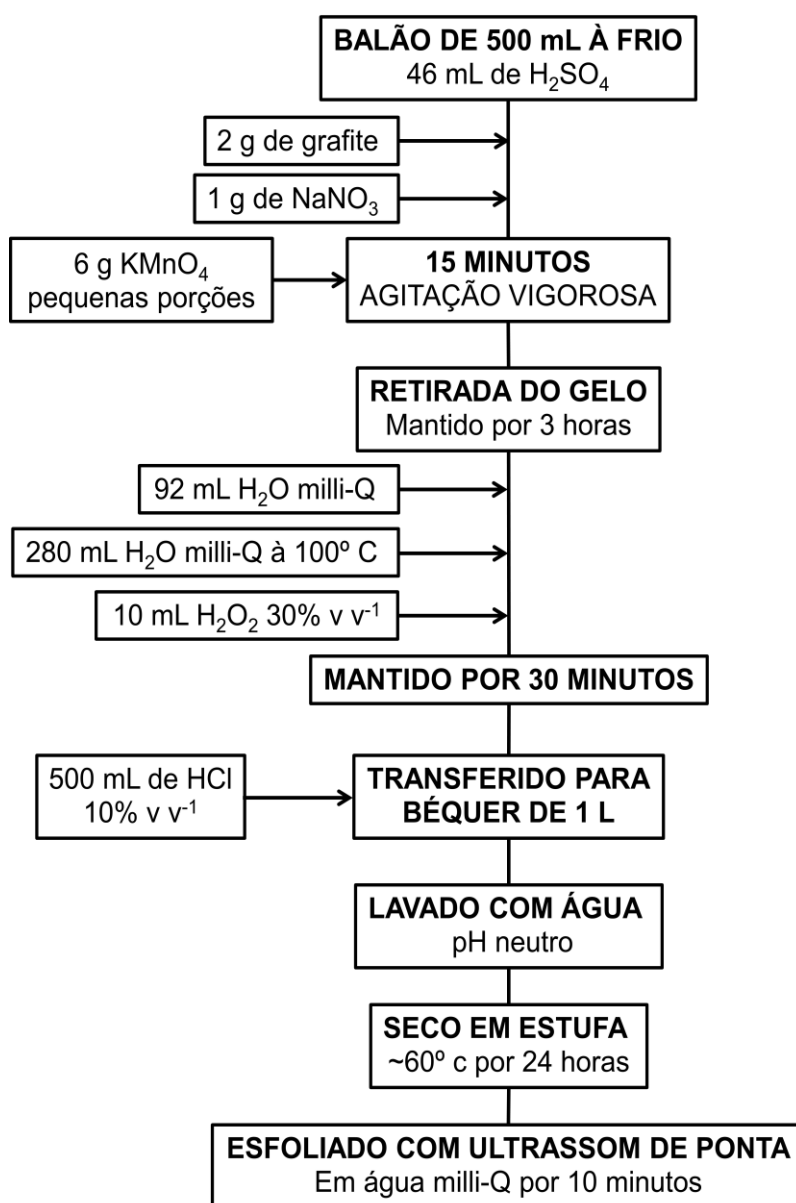


FIGURA 11 - ORGANOGRAMA DA OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO
FONTE: O AUTOR (2015)

Após realizada a síntese, a amostra foi centrifugada a 3000 rpm por 90 min para a precipitação do material que não dispersou e posteriormente seca a 80 °C.

3.3.2 Obtenção do nanocompósito GO-NPsBi

Foi pesado 0,3 mg de GO e 1,5 mg de NPsBi e disperso em 1,5 mL de água ultrapura a mistura foi irradiada por ultrassom em um banho ultrassônico Cristófoli de 42 kHz, durante 1 hora.

3.3.3 Construção e avaliação da potencialidade do nanocompósito GO-NPsBi como modificador de eletrodo de carbono vítreo na determinação de íons Pb(II) e Cd(II)

O eletrodo de carbono vítreo foi modificado pela adição de três gotas de 5,0 µL da dispersão do nanocompósito descrito na seção anterior. Após a evaporação do solvente, e o eletrodo obtido foi submetido a uma célula eletroquímica contendo tampão acetato pH 4,75 e íons Pb(II) e Cd(II), ambos em concentração $9,80 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, utilizando um eletrodo auxiliar de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) ligados a um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N gerenciado pelo software NOVA 1.10.3. A técnica usada foi ASDPV, com incremento de potencial de 5 mV, amplitude de pulso de 25 mV e tempo de pulso de 25 ms, potencial de deposição de -1,0 V durante 120 segundos.

Para a comparação da potencialidade o resultado foi comparado com uma medida realizada da mesma maneira com o carbono vítreo não modificado e modificado apenas com GO em uma dispersão em mesma concentração a anterior, porém na ausência das NPsBi.

3.3.4 Caracterização eletroquímica do eletrodo de CV modificado com compósito GO-NPsBi

Caracterização eletroquímica foi realizada utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N gerenciado pelo software NOVA 1.10.3, empregando a técnica de voltametria cíclica no intervalo de potencial de -1,1 V a 0,3 V, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, em meio de tampão acetato pH 4,75.

3.3.5 Avaliação da técnica eletroquímica adequada para a determinação dos íons Pb(II) e Cd (II)

Foram testadas as técnicas de voltametria de pulso diferencial (ASDPV) e a técnica de voltametria de onda quadrada (ASSWV), ambas em conjunto com o procedimento de redissolução anódica. Ambas as técnicas foram testadas em condições arbitrárias, comumente utilizadas como condições de partida, para posterior adaptação a cada sistema empregando uma quantidade de 15 µL de modificador, uma suspensão do nanocompósito GO-NPsBi descrita anteriormente, sob a superfície do eletrodo.

Para a técnica de ASDPV foram utilizadas amplitude de pulso de 25 mV, tempo de pulso de 25 ms, incremento de potencial de 5 mV, potencial de deposição de -1,0V, e intervalo de potencial de -1,00 à -0,35 V. Para a técnica de ASSWV foram empregadas como condições iniciais, amplitude de pulso de 25 mV, frequência de 20 Hz e incremento de potencial de 10 mV. Como eletrólito suporte foi empregado tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ e pH 4,75, em ambas o potencial de deposição aplicado foi de -1,0V durante 120 segundos.

Utilizando ambas as técnicas foram construídas curvas analíticas em uma faixa de concentração de 3,5 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ a 3,6 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, e a escolha da técnica adequada foi realizada pela avaliação da região linear e sensibilidade.

3.3.6 Avaliação dos parâmetros químicos e eletroquímicos na determinação dos analitos

Os parâmetros químicos foram avaliados de maneira univariada para permitir uma maior discussão dos resultados obtidos, enquanto que os parâmetros da técnica foram avaliados por planejamento fatorial buscando atingir melhores resultados. Os valores avaliados seguem abaixo na TABELA 1.

TABELA 1 - PARÂMETROS OTIMIZADOS NA RESPOSTA DO SENSOR ELETROQUÍMICO

Parâmetro avaliado	Forma de avaliação	Limite inferior	Limite superior
Quantidade de modificador	Univariado	0 μL	20 μL
pH de leitura	Univariado	4,5	6
Tempo de deposição	Univariado	0 s	200 s
Incremento de potencial	Planejamento fatorial	1 mV	5 mV
Frequência	Planejamento fatorial	10 Hz	20 Hz
Amplitude de pulso	Planejamento fatorial	25 mV	100 mV

FONTE: O AUTOR (2015)

3.3.7 Construção da curva analítica sob as condições de compromisso

Após todos os parâmetros estudados, foram construídas curvas analíticas para chumbo e cádmio, das quais foram extraídos os parâmetros de mérito do método proposto tal como região linear, limite de detecção, limite de quantificação e sensibilidade. A curva analítica foi construída pela realização de adições sucessivas de soluções padrão de Pb(II) e Cd(II) em meio de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹, pH 4,75, na faixa de concentração de $9,98 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ a $1,41 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para ambos os íons metálicos, utilizando a técnica de ASSWV com frequência de 10 Hz; amplitude de pulso de 75 mV e incremento de potencial de 5 mV com deposição aplicando -1,0 V durante 120 segundos.

3.3.8 Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade do eletrodo

Para o estudo de repetibilidade foram realizados sete voltamogramas consecutivos com uma mesma modificação na presença de íons Cd(II) e Pb(II) em concentração de $4,95 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, e comparados os valores de corrente de pico anódico. Para o estudo de reprodutibilidade foram realizados cinco voltamogramas com cinco diferentes modificações na presença de íons Cd(II) e Pb(II) em concentração de $4,95 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Em ambos os estudos foi usada a técnica de ASSWV com frequência de 10 Hz; amplitude de pulso de 75 mV e incremento de potencial de 5 mV com deposição aplicando -1,0 V durante 120 segundos.

3.3.9 Determinação de íons chumbo e cádmio em amostras simuladas

Uma amostra de água de torneira foi fortificada com íons Pb(II) e Cd(II) nas concentrações máximas permitidas regulamentados para lançamento em efluentes pela resolução CONAMA 430/2011, sendo estas $2,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para chumbo total e $1,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para cádmio total. Uma alíquota de 1,0 mL dessa amostra adicionada em uma célula eletroquímica contendo 10,0 mL de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de pH 4,75 e a partir dessa solução foi realizados voltamogramas e a corrente de pico obtida foi extrapolada sobre a curva analítica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DEFINIÇÃO DA ROTA SINTÉTICA

4.1.1 Avaliação do agente redutor

O primeiro estudo realizado foi a avaliação do agente redutor, a síntese foi realizada como descrito na seção 3.1.1 para os três reagentes testados.

Não foi observado nenhum indicio visual para as reações realizadas com tocoferol e riboflavina, porém, para a reação realizada com o ácido ascórbico, houve um leve turvamento da mistura e uma mudança de cor de transparente para amarelo pálido imediatamente após a adição do AA. Após 24 horas de repouso foram encontrados precipitados em todos os balões de fundo redondo, esse precipitado foi lavado com etanol e centrifugado por três vezes e seco em estufa a 60 °C. O pó obtido para cada reação foi analisado por difratometria de raios X, e os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 12.

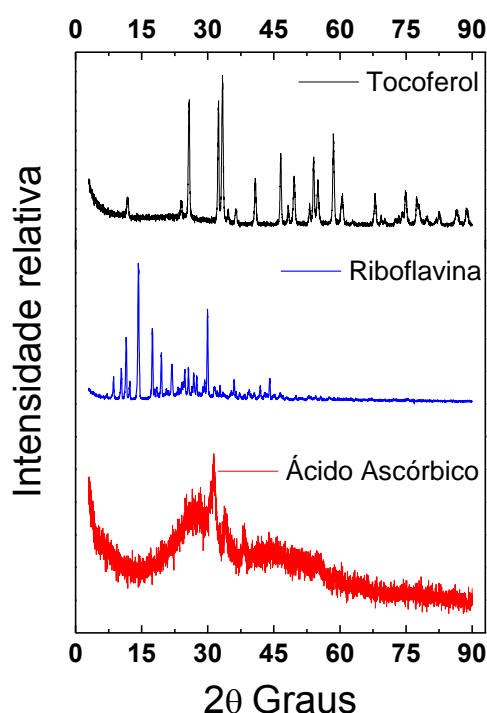
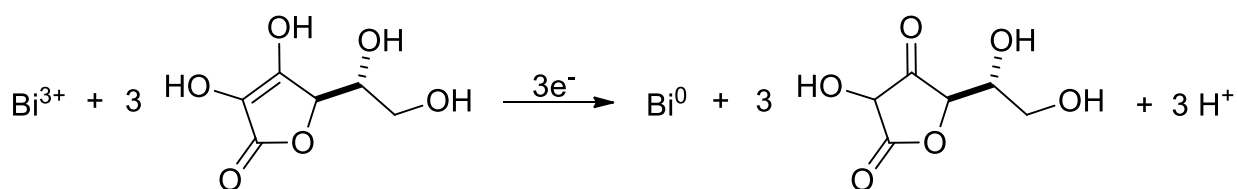


FIGURA 12 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PRECIPITADOS OBTIDOS PARA AS REAÇÕES DO SAL DE BISMUTO COM: A) TOCOFEROL; B) RIBOFLAVINA; C) ÁCIDO ASCÓRBICO
FONTE: O AUTOR (2015)

É possível notar nos difratogramas obtidos três padrões muito distintos. Na FIGURA 4A, referente à síntese utilizando tocoferol, foi obtido um padrão de BiOCl⁹⁰, contudo não é verificado o alargamento dos picos, típico de materiais em escala nanométrica, portanto foi considerado um insucesso. Na FIGURA 8B, síntese com riboflavina, o padrão obtido é compatível com o padrão da própria riboflavina⁹¹. Como não houve nenhum indicio visual de que a reação tenha ocorrido, optou-se por abandonar a estratégia de utilizar riboflavina como agente redutor. Na FIGURA 8C, é possível notar o surgimento de um pico largo típico de nanomateriais, com o máximo em torno de 33° de desvio, o que é atribuído a picos típicos apresentados por bismuto na forma metálica e na forma de óxidos (Bi₂O₃)⁹². Contudo, pela baixa resolução do difratograma, não foi possível afirmar qual é o arranjo cristalino das nanopartículas. Em função disso, para todas as medidas de raios X posteriores foram empregados maiores tempos de *step* (gerando acúmulos de sinais) e assim obtendo-se melhor resolução.

Devido aos resultados obtidos, decidiu-se seguir os estudos utilizando apenas ácido ascórbico (AA) como agente redutor. Utilizando a lei de Scherrer, apesar da imprecisão, pode-se aferir um tamanho médio das partículas menor que 10 nm. Assim, estes estudos preliminares indicaram uma boa possibilidade de realizar a síntese de NPsBi utilizando AA como agente redutor e passivante. A reação 1 apresenta a proposta de funcionamento da redução do bismuto produzindo nanopartículas desta espécie passivadas pelo ácido ascórbico.

Reação 1



ESQUEMA 1 – REAÇÃO DE REDUÇÃO DOS ÍONS BISMUTO (III) PELO ÁCIDO ASCÓRBICO
FONTE: O AUTOR (2015)

Para confirmar a formação das nanopartículas, foram realizadas imagens de TEM do precipitado adquirido pela reação com ácido ascórbico. A FIGURA 13 apresenta imagens representativas do conjunto do precipitado.

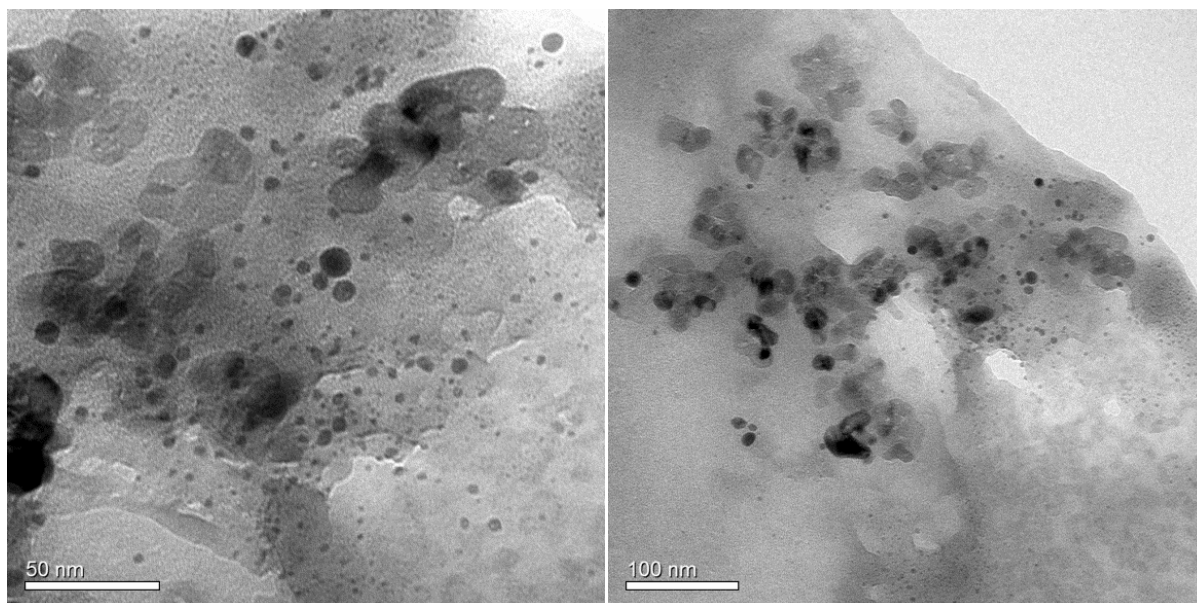


FIGURA 13 - IMAGENS DE TEM DAS NPsBi OBTIDAS NOS ESTUDOS PRELIMINARES
FONTE: O AUTOR (2015)

É possível perceber que foram sintetizadas partículas nanométricas através da rota proposta, contudo há uma grande dispersão no tamanho das partículas variando entre 4,0 e 20,0 nm. Portanto fica aparente a importância de se buscar alternativas que confirmem ao material um tamanho de partículas mais rigoroso.

4.1.2 Avaliação do efeito da radiação ultrassônica em substituição à agitação mecânica

Após escolhidos o meio reacional e o agente redutor a ser utilizado, estudou-se o efeito de realizar a reação assistida de banho ultrassônico como forma de combater a aglomeração das NPs. A FIGURA 14 apresenta as imagens de TEM realizadas para sínteses obtidas pelas duas estratégias.

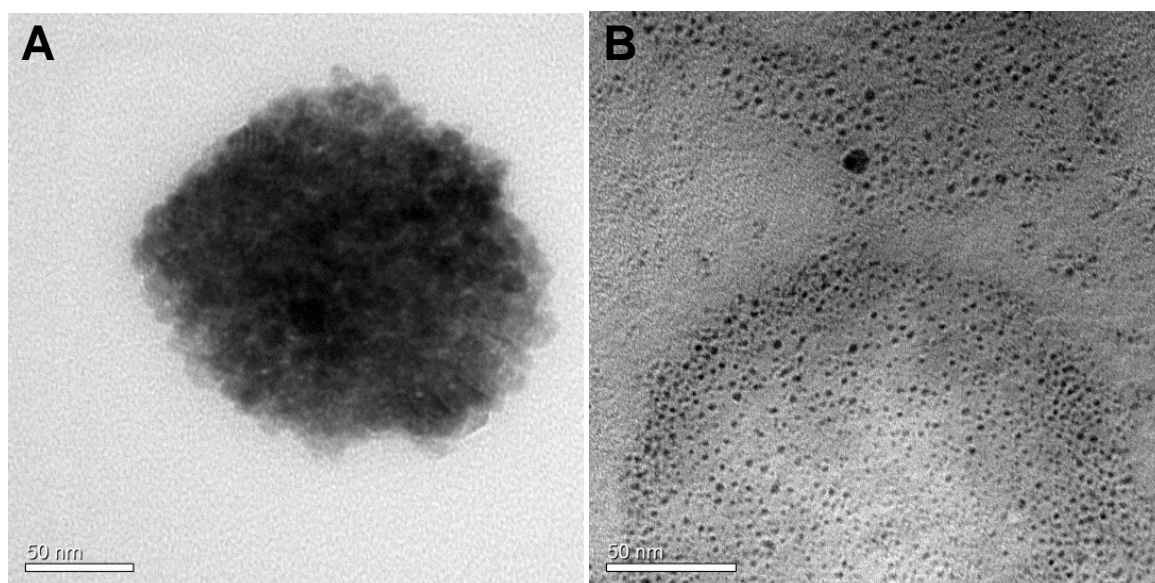


FIGURA 14 - IMAGEM DE TEM DAS NPsBi, A) SEM O EMPREGO DE ULTRASSOM; B) EMPREGANDO O BANHO ULTRASSÔNICO DURANTE A SÍNTESE
FONTE: O AUTOR (2015)

Na FIGURA 14B, observa-se uma maior homogeneidade na distribuição de tamanhos das NPs e ao mesmo tempo um tamanho reduzido ao encontrado anteriormente quando se utiliza o banho ultrassônico. Este fenômeno provavelmente está ligado ao efeito de cavitação, que consiste em uma variação de pressão e temperatura muito brusca e rápida. Suslick e Price ⁹³ descrevem em seu trabalho de revisão que a radiação ultrassônica aplicada em banhos produz microbolhas que ao se romperem provocam o efeito de cavitação com temperaturas na ordem de 5000 K e pressão de 1000 atm durante tempos na ordem de milisegundos. Esse efeito é particularmente interessante na síntese de nanopartículas, pois muitos autores relatam que a reação apenas ocorre durante o rompimento das bolhas limitando o tempo de nucleação e crescimento das partículas em poucos instantes evitando o crescimento secundário que acarretaria no crescimento das partículas.

Baseado nestes resultados optou-se por utilizar o banho ultrassônico para todos os estudos posteriores.

4.2 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE

4.2.1 Tempo de reação

Verificada a possibilidade de se obter nanoestruturas de bismuto pela rota proposta, foi avaliada a influência dos principais parâmetros de reação. Inicialmente avaliou-se o tempo de reação necessário para produzir nanopartículas com o melhor comportamento eletroquímico; para realizar este estudo a razão Bi:AA de 1:9 foi mantida constante.

Para avaliar o melhor comportamento eletroquímico, foi utilizado o eletrodo de pasta de carbono modificado com 10% (m/m) de nanopartículas de bismuto, e foram realizados voltamogramas na presença de íons Pb(II) e Cd(II) $3,57 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para ambos os metais, pela técnica de ASDPV discutida na seção 3.2.1. e avaliados os tempos de reação de 2, 5, 10 e 20 minutos, os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 15.

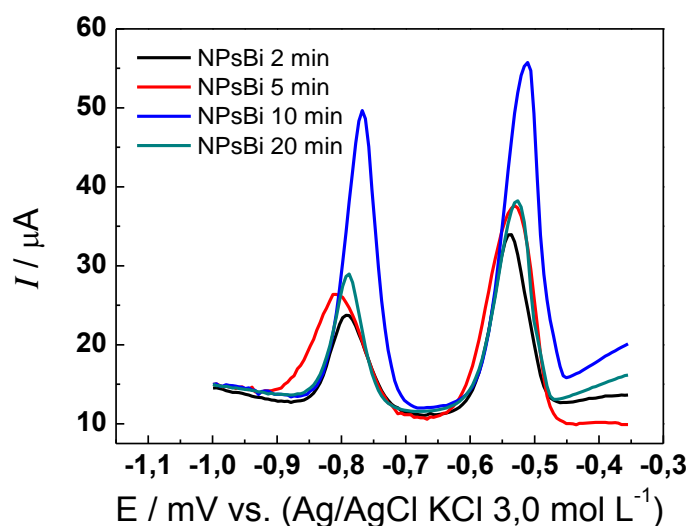


FIGURA 15 - VOLTAMOGRAMAS DO EQM EM TAMPÃO ACETATO pH 4,75 COMO ELETRÓLITO SUPORTE, COM Cd(II) E Pb(II) AMBOS COM CONCENTRAÇÃO DE $3,57 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
FONTE: O AUTOR (2015)

Atribui-se aos voltamogramas o primeiro pico, em torno de 0,80 V, ao processo de oxidação do cádmio de Cd^0 para Cd(II) e o segundo pico, próximo a 0,55 V, para o processo de oxidação do chumbo, de Pb^0 para Pb(II).

Na FIGURA 16 está apresentada graficamente a corrente de pico anódico obtida para os íons metálicos em função do tempo de reação.

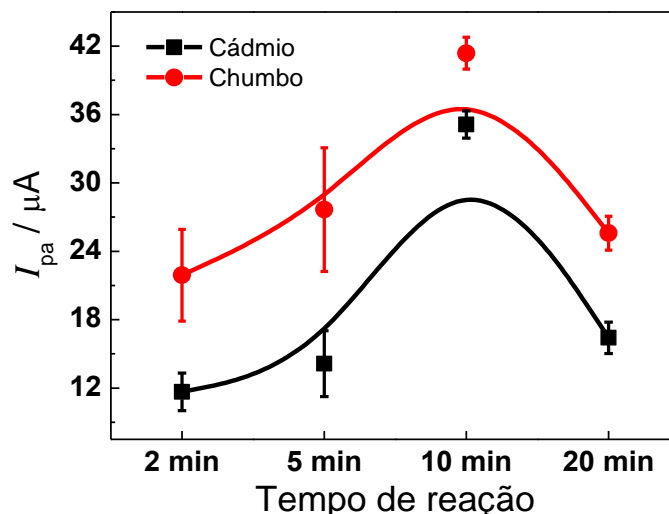


FIGURA 16 - CORRENTE DE PICO ANÓDICA OBTIDA PARA OS ÍONS METÁLICOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO
FONTE: O AUTOR (2015)

Os resultados deste estudo foram compilados na TABELA 2 para facilitar a visualização da tendência em relação à variação do tempo da reação.

TABELA 2 - VARIAÇÃO DA SENSIBILIDADE DO MÉTODO EM FUNÇÃO DO TEMPO E TAMANHO DA PARTÍCULA

Tempo / min.	Tamanho/ nm	$I_{pa} \text{ Cd(II)} / \mu A$	$I_{pa} \text{ Pb(II)} / \mu A$
2	3,5 ± 0,5	11,66 ± 1,65	21,90 ± 4,02
5	4,7 ± 0,6	14,14 ± 2,89	27,86 ± 5,43
10	4,6 ± 0,9	35,12 ± 1,19	41,38 ± 1,40
20	micrométrico	16,41 ± 1,38	25,59 ± 1,49

FONTE: O AUTOR (2015)

Os valores de tamanho médio das partículas foram extraídos através da contagem manual de aproximadamente 200 partículas em imagens de TEM. Como observado na TABELA 2, há um incremento de corrente com o aumento do tamanho da partícula entre 2 e 5 minutos de reação, e ao se tornar um sólido estendido, 20 minutos de reação, passa a não apresentar mais as características de nanomateriais, o que é evidenciado pelo decréscimo do sinal de corrente.

Foram obtidas imagens de TEM para todas as sínteses realizadas. Nas FIGURAS 17-20 estão exemplificadas imagens representativas das amostras para cada tempo de reação.

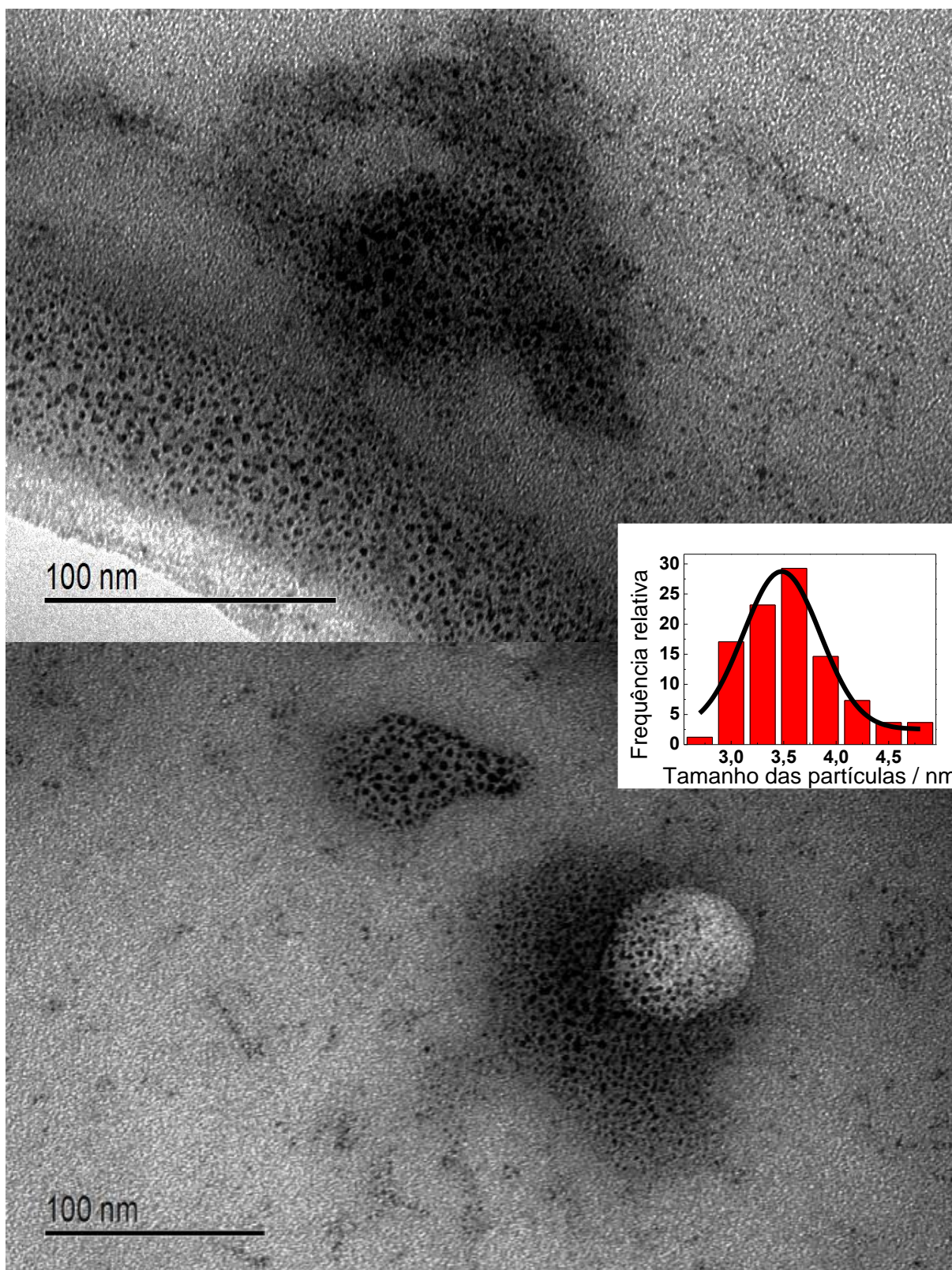


FIGURA 17 - IMAGENS DE TEM DAS NPsBi DE 2 MIN

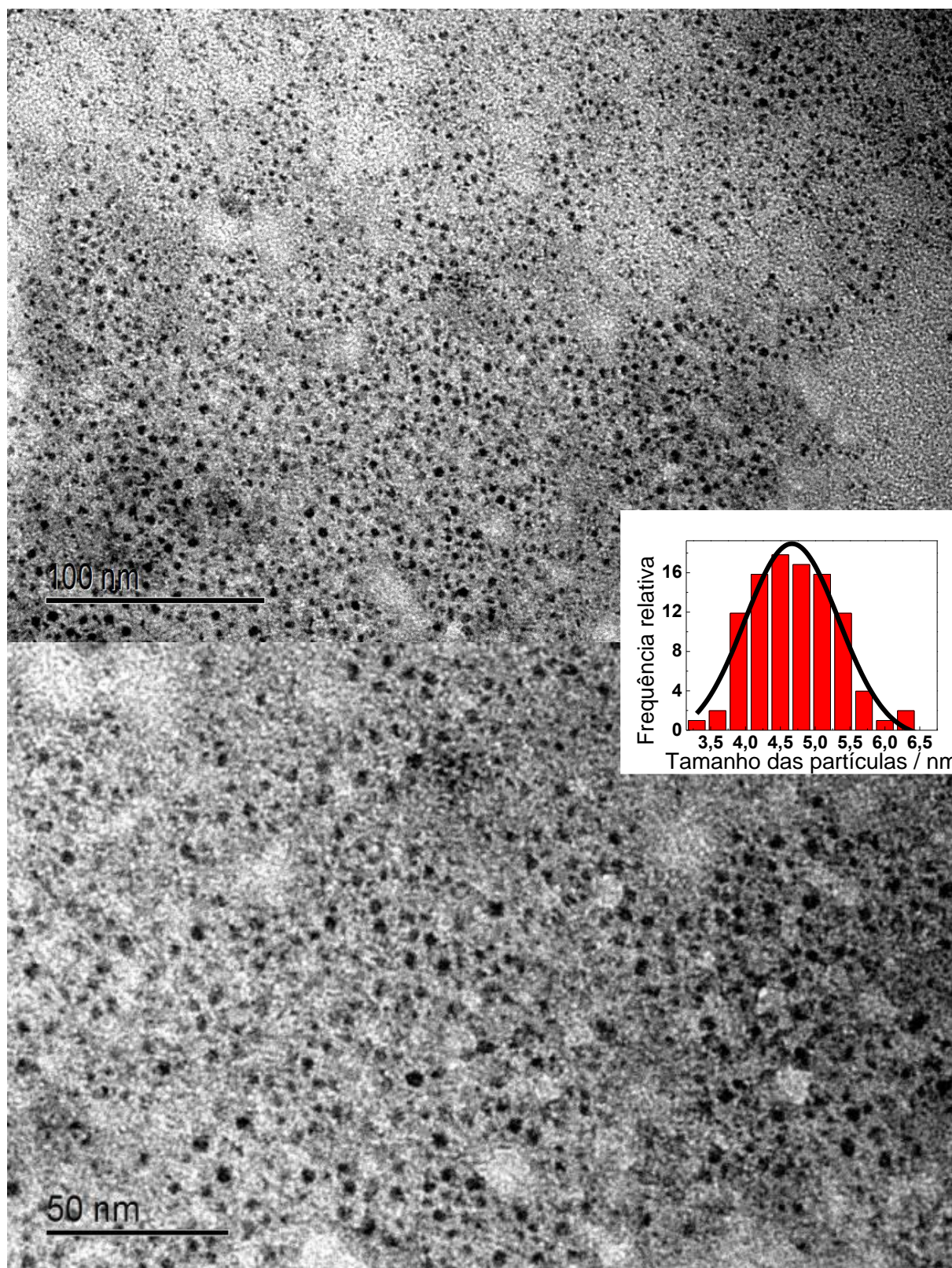


FIGURA 18 - IMAGENS DE TEM DAS NPsbI DE 5 MIN

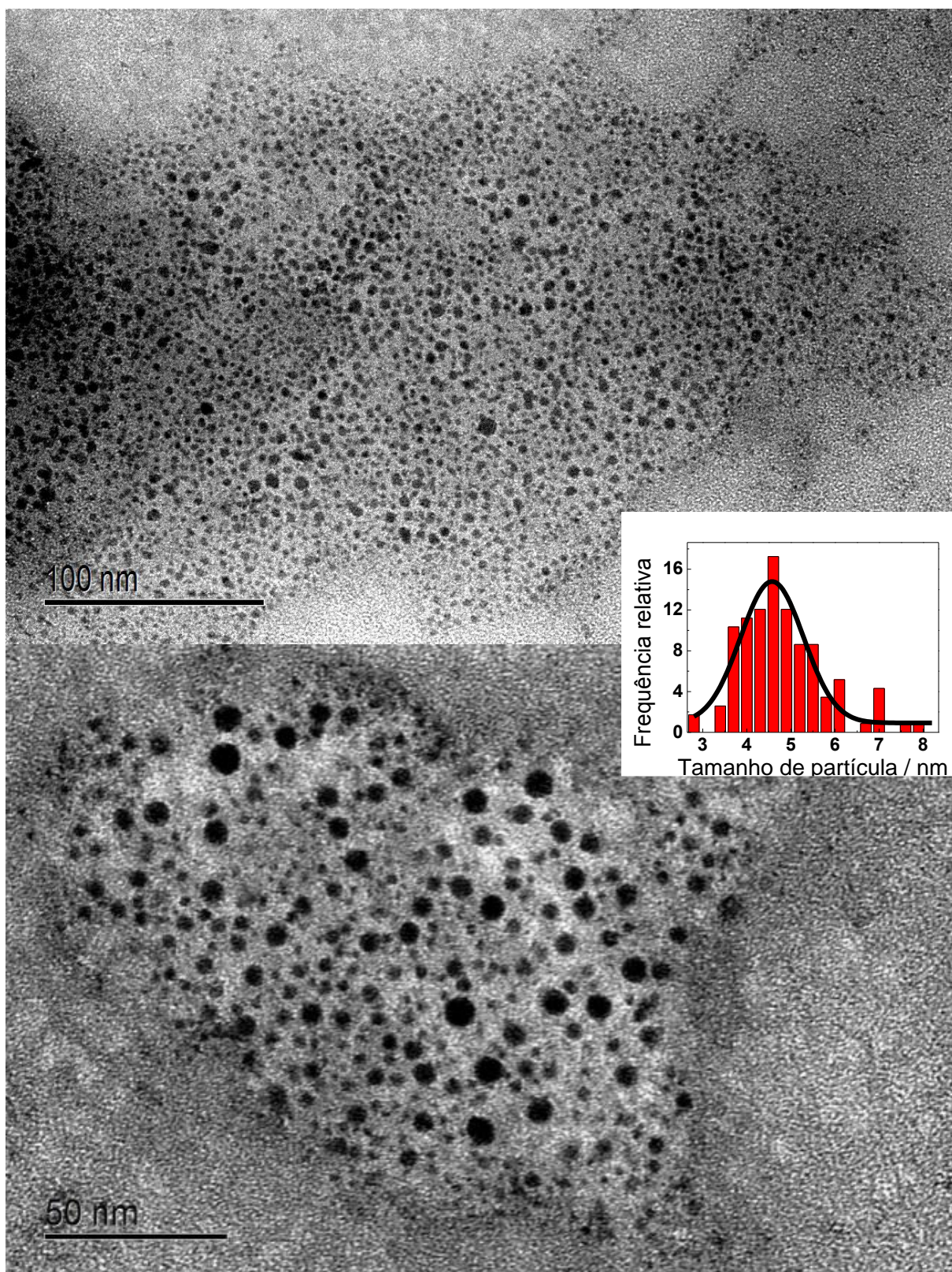


FIGURA 19 - IMAGENS DE TEM DAS NPsbI DE 10 MIN

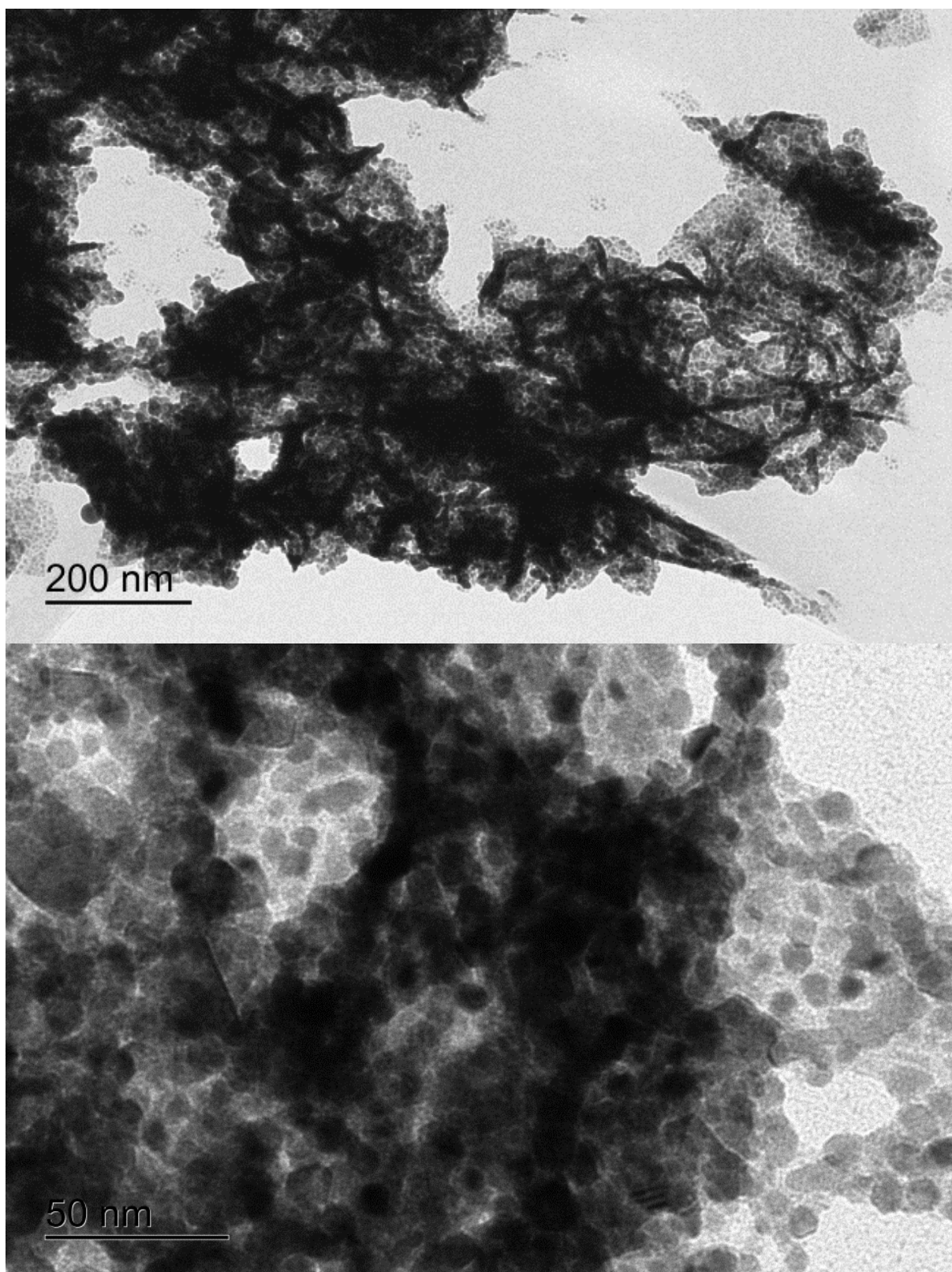


FIGURA 20 - IMAGENS DE TEM DAS NPsbI DE 20 MIN
FONTE: O AUTOR (2015)

Pelas imagens obtidas da síntese com 2 minutos de reação, FIGURA 17, observa-se uma aglomeração das NPs em pequenos nichos e apresentam um

tamanho muito reduzido, em torno de $3,5 \pm 0,5$ nm. Apesar de se esperar um melhor rendimento eletroquímico com a diminuição do tamanho das nanopartículas, outros fenômenos podem influenciar o desempenho eletroanalítico, como a maior quantidade de passivante ao redor das partículas menores, que pode dificultar a transferência eletrônica e/ou a chegada do analito ao bismuto devido ao impedimento estérico, assim gerando a diminuição do sinal obtido.

As sínteses de 5 e 10 minutos, FIGURAS 18 e 19, obtiveram comportamentos semelhantes apresentando boa dispersão de tamanho e, por serem ligeiramente maiores, acredita-se que há uma diminuição nas dificuldades de transferência eletrônica e transporte de massa, o que resulta em um sinal de corrente mais intenso. A síntese de 10 minutos foi eleita a melhor estratégia devido ao comportamento eletroquímico apresentado.

Para a síntese de 20 minutos, apesar de ainda se encontrar nanopartículas no meio, FIGURA 20, nota-se facilmente a coalescência das partículas de bismuto, formando estruturas macroscópicas, o que sugere que essas partículas já apresentem comportamento como um material na forma de sólido estendido (*bulk*), assim levando ao decréscimo na resposta eletroquímica observada.

4.2.2 Estudo da razão Bi:AA

Fixando todas as condições reacionais, estudou-se qual a razão molar de elétrons envolvidos na reação de oxi-redução do bismuto pelo ácido ascórbico, conforme Reação 1 anteriormente apresentada.

Assim, optou-se por realizar a investigação em um intervalo fixando a quantidade de bismuto, variando nas seguintes proporções de Bi:AA: 1:3, 1:6, 1:9 e 1:12.

Os resultados obtidos para este estudo serão apresentados da mesma forma que para o estudo anterior. Assim, na FIGURA 21 são apresentados os voltamogramas referentes à concentração mais baixa que a utilizada para o estudo anterior visando obter menores desvios sendo de $1,82 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, para ambos os analitos, e todas as razões avaliadas.

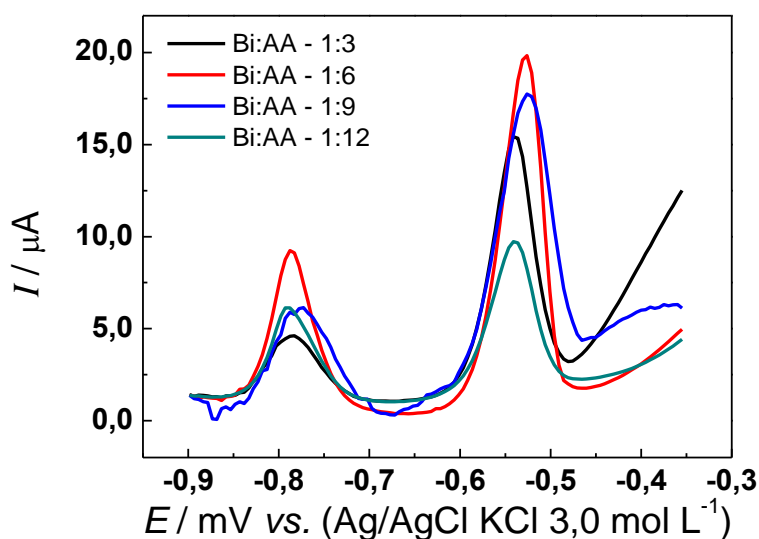


FIGURA 21 - A) VOLTAMOGRAMAS DO EQM EM TAMPÃO ACETATO pH 4,75 COMO ELETRÓLITO SUPORTE, COM Cd(II) E Pb(II) AMBOS COM CONCENTRAÇÃO DE $1,82 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

FONTE: O AUTOR (2015)

Na FIGURA 22 está apresentada graficamente a corrente de pico anódico obtida para os íons metálicos em função da razão Bi:AA usada.

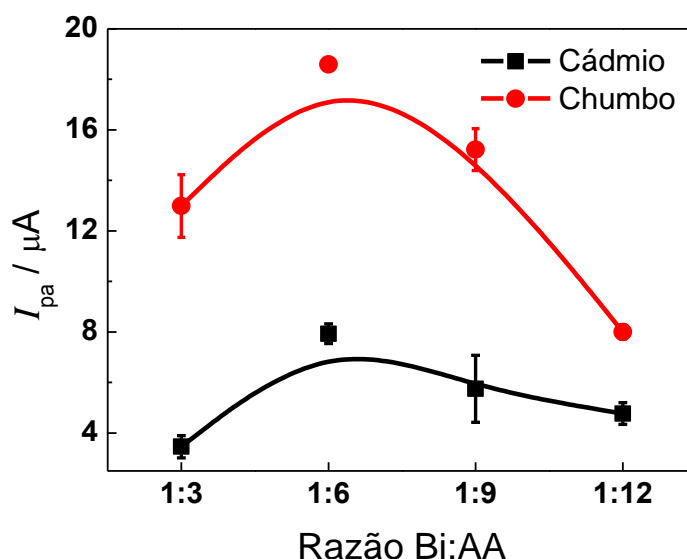


FIGURA 22 - CORRENTE DE PICO ANÓDICA OBTIDA PARA OS ÍONS METÁLICOS EM FUNÇÃO DA RAZÃO Bi:AA USADA
FONTE: O AUTOR (2015)

Os resultados obtidos para este estudo estão compilados na TABELA 3.

TABELA 3 - RESULTADOS DO ESTUDO DE RAZÃO MOLAR Bi:AA

Razão Bi:AA	Tamanho/ nm	I_{pa} Cd(II) / μA	I_{pa} Pb(II) / μA
1:3	6,9 ± 1,3	3,46 ± 0,44	12,99 ± 1,24
1:6	5,4 ± 0,8	7,93 ± 0,39	18,59 ± 0,20
1:9	4,6 ± 0,9	5,75 ± 1,33	15,22 ± 0,83
1:12	4,7 ± 0,9	4,77 ± 0,43	8,00 ± 0,28

FONTE: O AUTOR (2015)

Os resultados apresentados na TABELA 3 evidenciam o resultado esperado, ou seja, de que o emprego de uma maior quantidade de agente redutor leva a um decréscimo no tamanho médio das partículas. O melhor desempenho eletroanalítico foi obtido para a síntese 1:6, o que leva a hipótese de que há um tamanho ótimo das partículas em torno de 5,5 nm e para tamanhos mais reduzidos há um excesso de passivante na superfície da partícula enquanto que para tamanhos maiores as vantagens de se utilizar nanopartículas ficam suprimidas.

Visando melhor compreender os fenômenos presentes, foram obtidas imagens de TEM para todas as sínteses. Imagens representativas das amostras estão demonstradas nas FIGURAS 23-26.

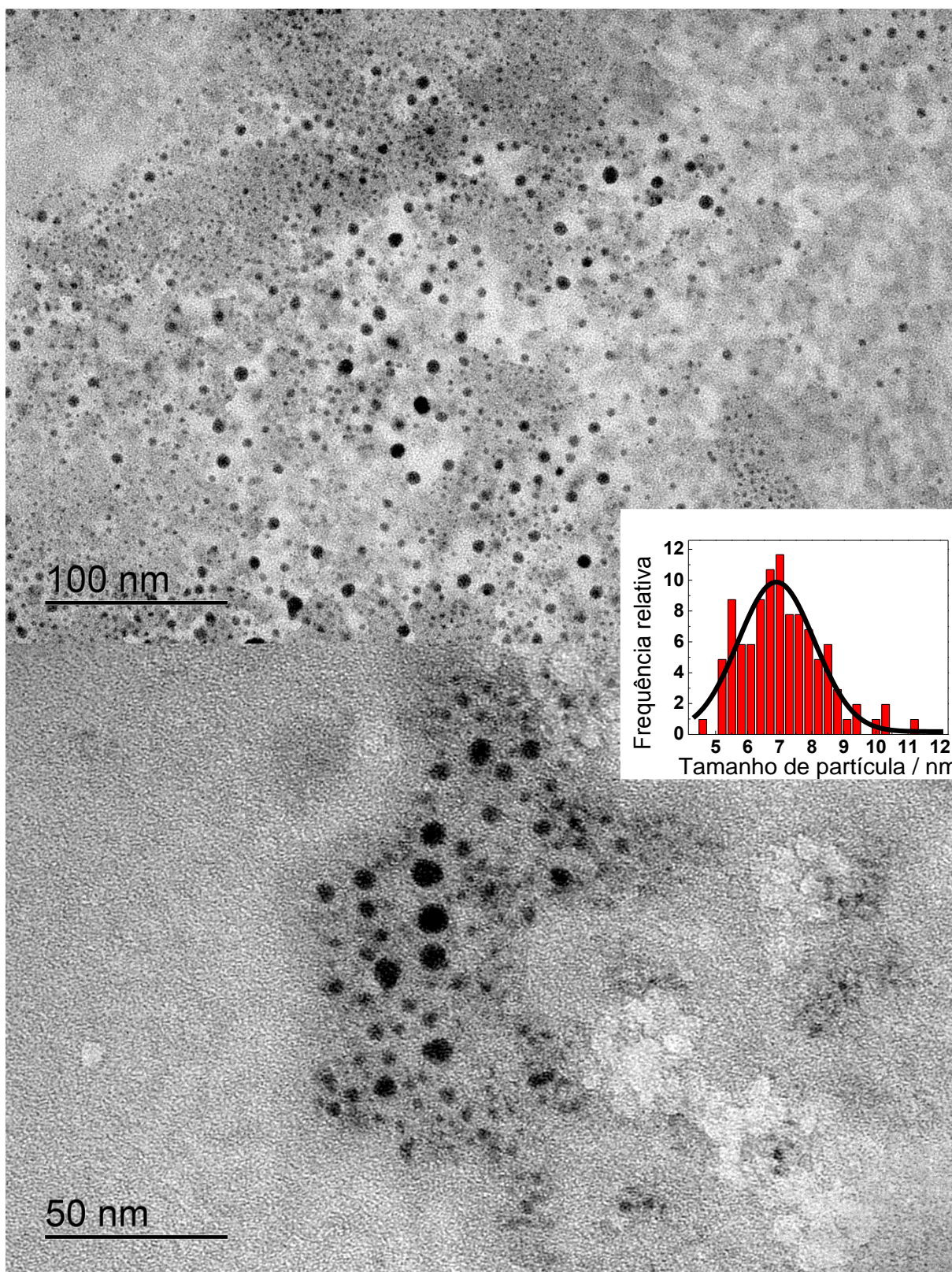


FIGURA 23 - IMAGENS DE TEM DAS NPsbI RAZÃO MOLAR 1:3

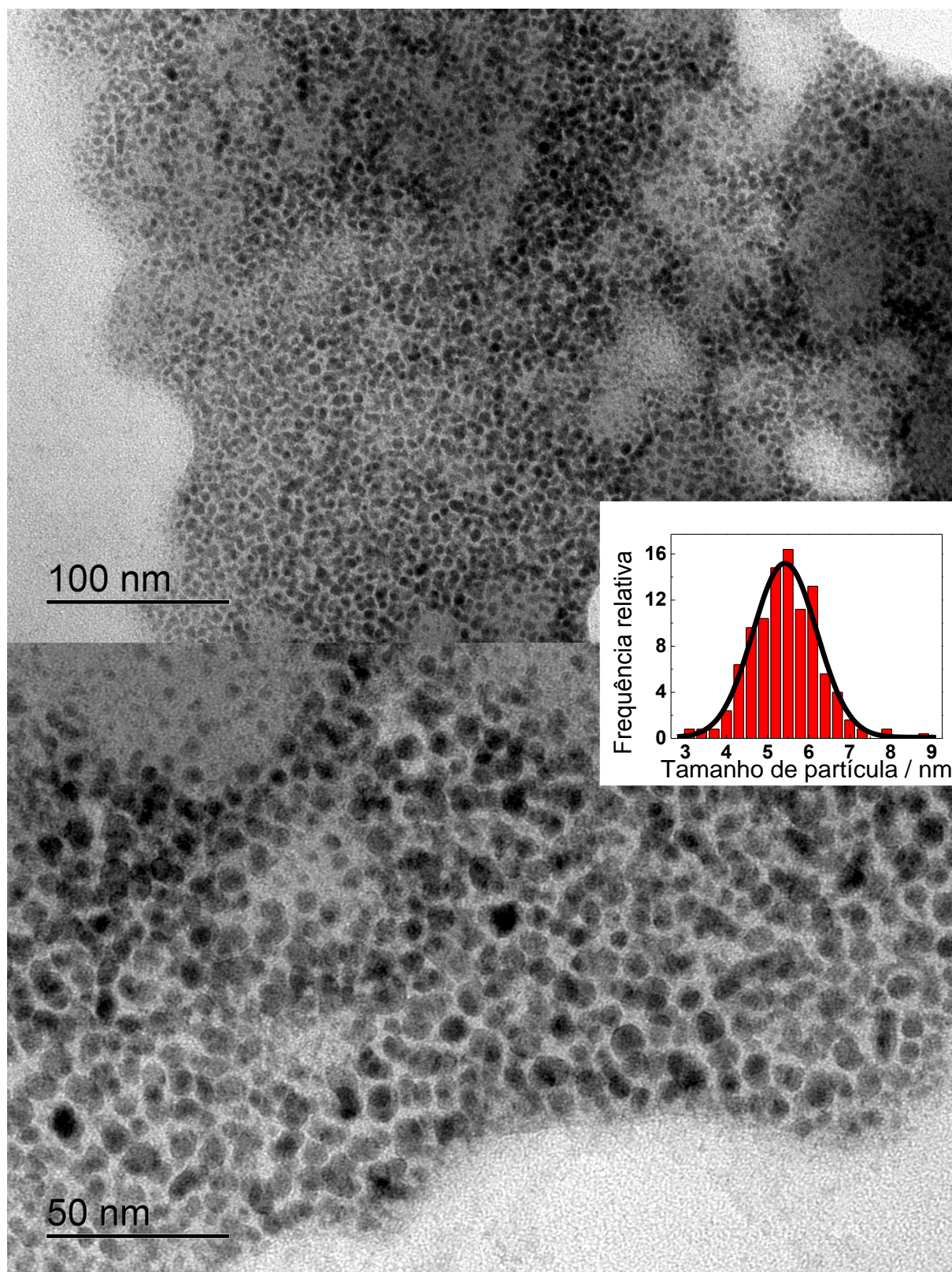


FIGURA 24 - IMAGENS DE TEM DAS NPsbI RAZÃO MOLAR 1:6

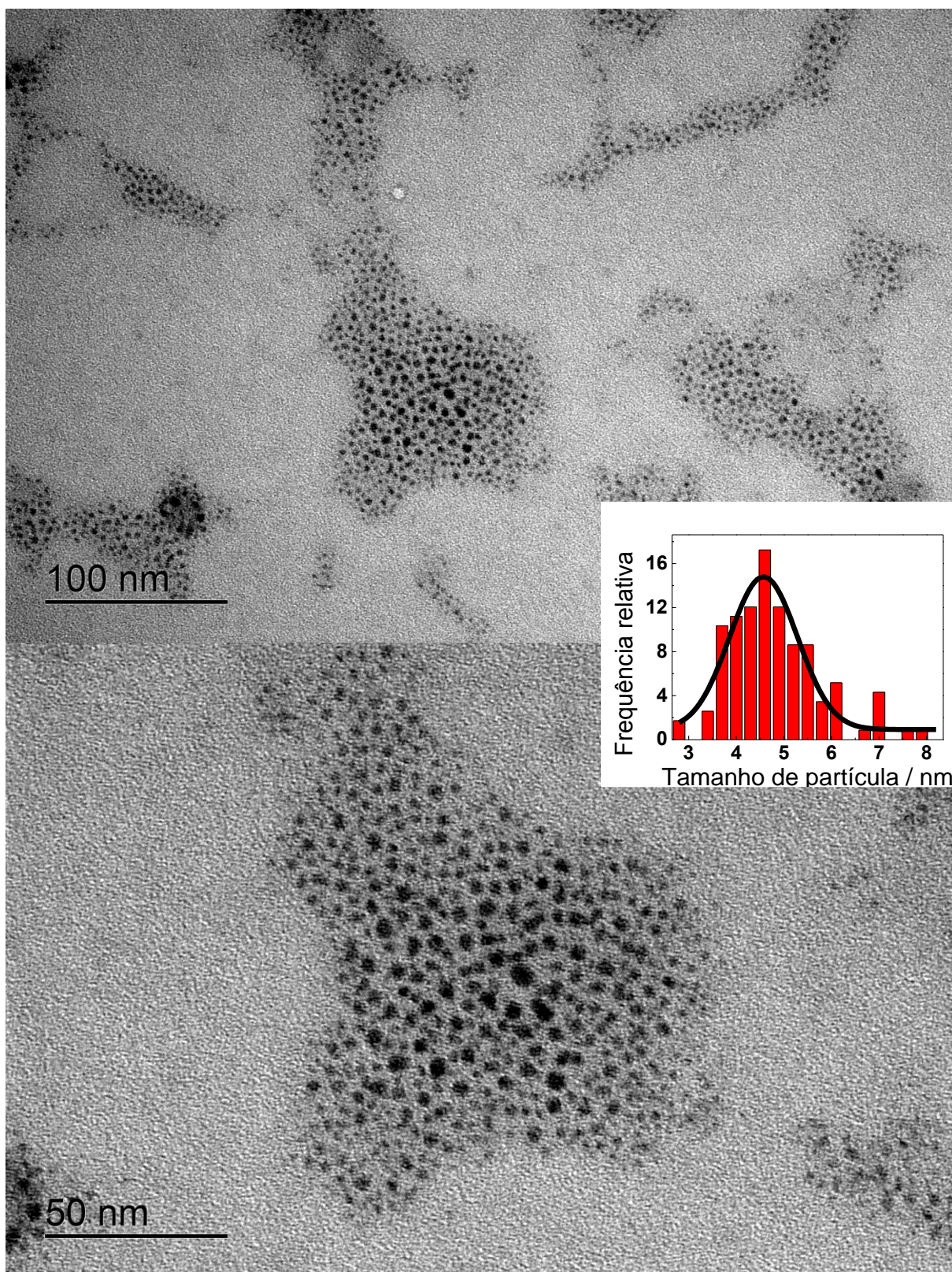


FIGURA 25 - FIGURA 20 - IMAGENS DE TEM DAS NPsbI RAZÃO MOLAR 1:9

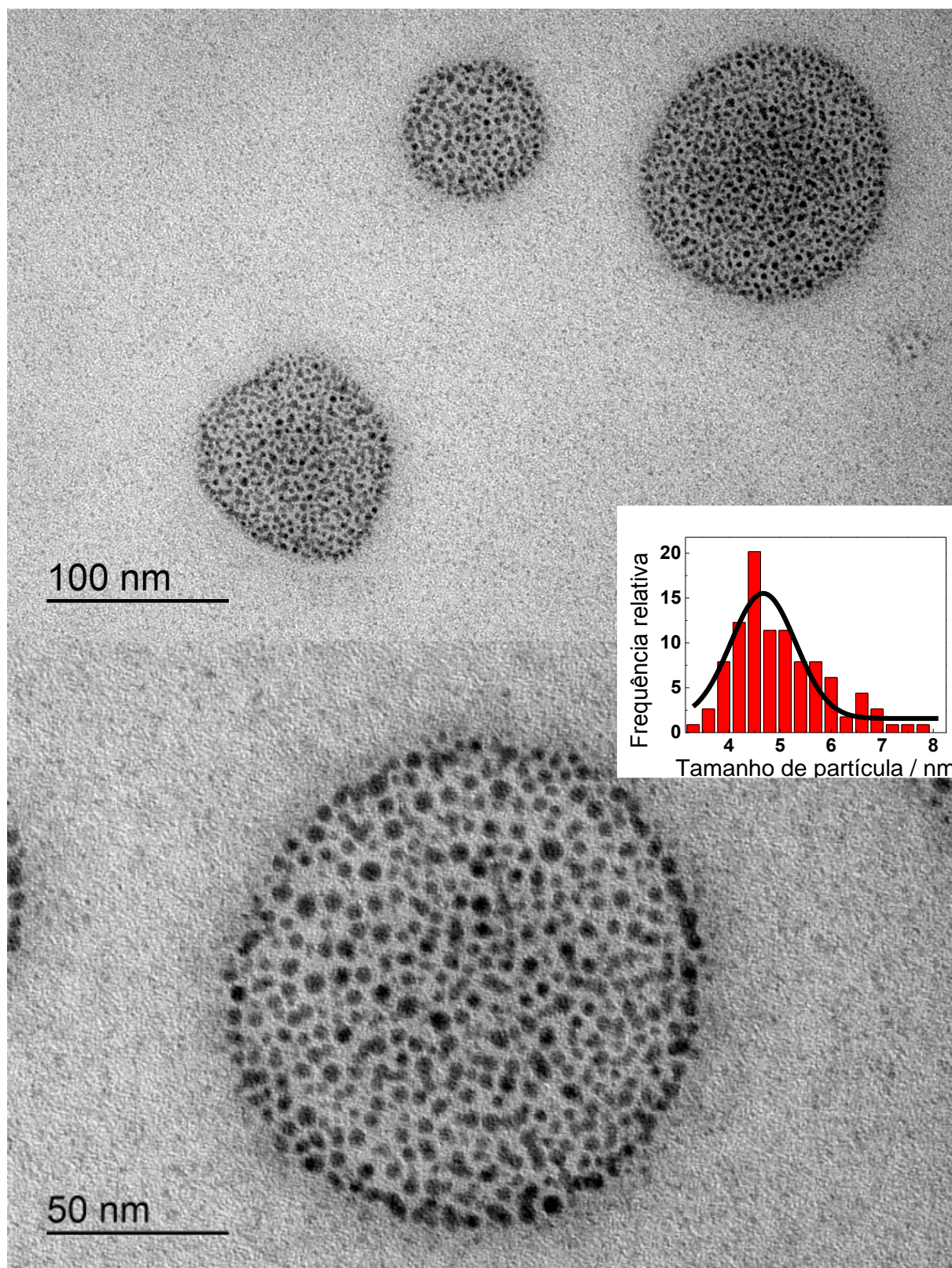


FIGURA 26 - IMAGENS DE TEM DAS NPsbI DE RAZÃO MOLAR 1:12
FONTE: O AUTOR (2015)

Na FIGURA 23, referente à síntese 1:3, nota-se um tamanho médio de 6,9 nm, ligeiramente maiores, porém uma dispersão de tamanho relativamente grande,

desvio padrão 1,3 nm, o que possivelmente acarreta a diminuição nos sinais de corrente na determinação dos analitos apresentada por esse material.

A FIGURA 24 representativa da síntese de 1:6, percebe-se um tamanho ligeiramente reduzido quando comparado à síntese 1:3, cerca de 5,4 nm, gerando um material que apresentou uma ótima resposta para os analitos investigados nesse estudo.

Já para as sínteses 1:9 e 1:12, FIGURA 25 e 26 respectivamente, se percebe um menor tamanho médio das partículas. Do ponto de vista de microscopias as sínteses obtiveram materiais semelhantes, porém eletroquimicamente os resultados são muito distintos, fenômeno que pode ser atribuído a forma das partículas .

Ao se considerar os desvios nos tamanhos das partículas, a síntese 1:6, por exemplo, não é estatisticamente diferente do material obtido para as sínteses 1:9 e 1:12, verificado por teste t de *student* com confiança de 95%, contudo, a distribuição gaussiana dos tamanhos, evidenciada pelos histogramas, mostra a maior contribuição de partículas em tamanhos ligeiramente maiores, e como já é conhecido a diferença de 1 nm pode ser o suficiente para alterar completamente o comportamento do material, como descrito por Hussain e colaboradores ⁹⁴, que obtiveram espectrogramas de UV-Vis distintos para nanopartículas de ouro em tamanhos variando entre 1 ,2, 3 e 4 nm. Assim pode-se sugerir que os materiais obtidos por essas sínteses sejam diferentes.

4.2.3 Caracterizações das nanopartículas

Visando confirmar a presença de matéria orgânica no produto da síntese, foram obtidos espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Estes foram comparados com o material de partida, ácido ascórbico e com o etilenoglicol (solvente utilizado). Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 27.

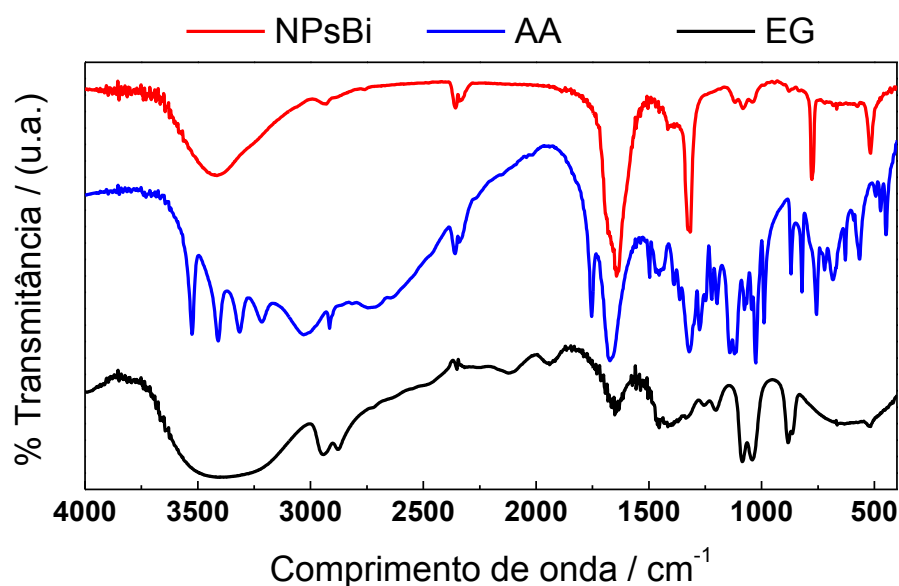


FIGURA 27 - ESPECTRO DE FTIR PARA AS NPsBi, ÁCIDO ASCÓRBICO (AA) E ETILENOGLICOL (EG), MEDIDAS REALIZADAS EM PASTILHAS DE KBr
FONTE: O AUTOR (2015)

As principais bandas encontradas no espectro de infravermelho das NPsBi estão listadas na TABELA 4, correlacionando com a ocorrência da respectiva banda no ácido ascórbico e/ou etilenoglicol (EG).

TABELA 4 - BANDAS DE ABSORÇÃO DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO ENCONTRADAS PARA AS NPsBi

Número de onda / cm^{-1}	Grupamento relativo	Ocorrência
3420	O-H deformação axial	Ácido ascórbico
1645	C=O deformação axial de quinonas	Ácido ascórbico
1085	C-O estiramento de álcool primário	Ácido ascórbico
780	R=C-H fora do plano	Ácido ascórbico

Pelas bandas encontradas no espectro das NPsBi, acredita-se que a passivação das nanopartículas foi realizada pelo ácido ascórbico, contudo não pode se descartar a hipótese de ocorrer concomitantemente a passivação pelo etilenoglicol. Pode-se ressaltar que no espectro do ácido ascórbico são encontradas quatro bandas agudas na região de deformação axial O-H ($3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$), típicas de moléculas que possuem várias hidroxilas sem realizar ligações de hidrogênio. Como estas bandas não são encontradas no espectro das nanopartículas se sugere que os pontos de coordenação da passivação foram realizados por essas hidroxilas.

Buscando confirmar o estado de oxidação do bismuto e sua estrutura cristalina, foram realizadas medidas de difratometria de raios X. Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 28.

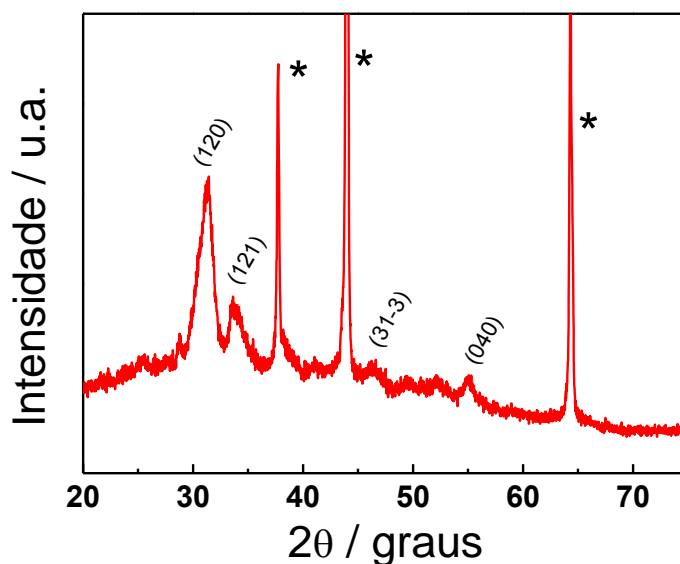


FIGURA 28 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NPsBi, *CORRESPONDE AOS PICOS DO SUBSTRATO DE ALUMÍNIO. MEDIDAS REALIZADAS COM TEMPO DE ACÚMULO DE 3 SEGUNDOS
FONTE: O AUTOR (2015)

Os resultados de difração de raios X sugerem que o bismuto está na forma metálica, com um arranjo cristalino monoclinico concordante com o descrito por Chen e colaboradores⁹⁵. Ainda é possível observar um halo amorfo exibido entre 20° e 60°. Esse halo pode ser consequência da presença da massa de ácido ascórbico/etilenoglicol passivante das NPs.

Foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) do eletrodo de pasta de carbono modificado com as NPsBi (EPCM-NPsBi). Na FIGURA 29C estão apresentadas imagens obtidas por detector de *InBeam*, o qual obtém uma melhor resolução das imagens. Na FIGURA 29A e 29B estão apresentadas outra região da amostra. Na imagem 29A, obtida por elétrons secundários, é possível observar diversos pontos mais brilhantes que possivelmente estão relacionados com aglomerados de nanopartículas de bismuto dispersos de forma homogênea por toda a amostra. Na FIGURA 29B, obtida pelo detector de elétrons retroespalhados, reforça a hipótese da presença das NPsBi, uma vez que os pontos brilhantes estão

relacionados a átomos de alta massa atômica, pois estes possuem maior capacidade de retroespalhar os elétrons do feixe.

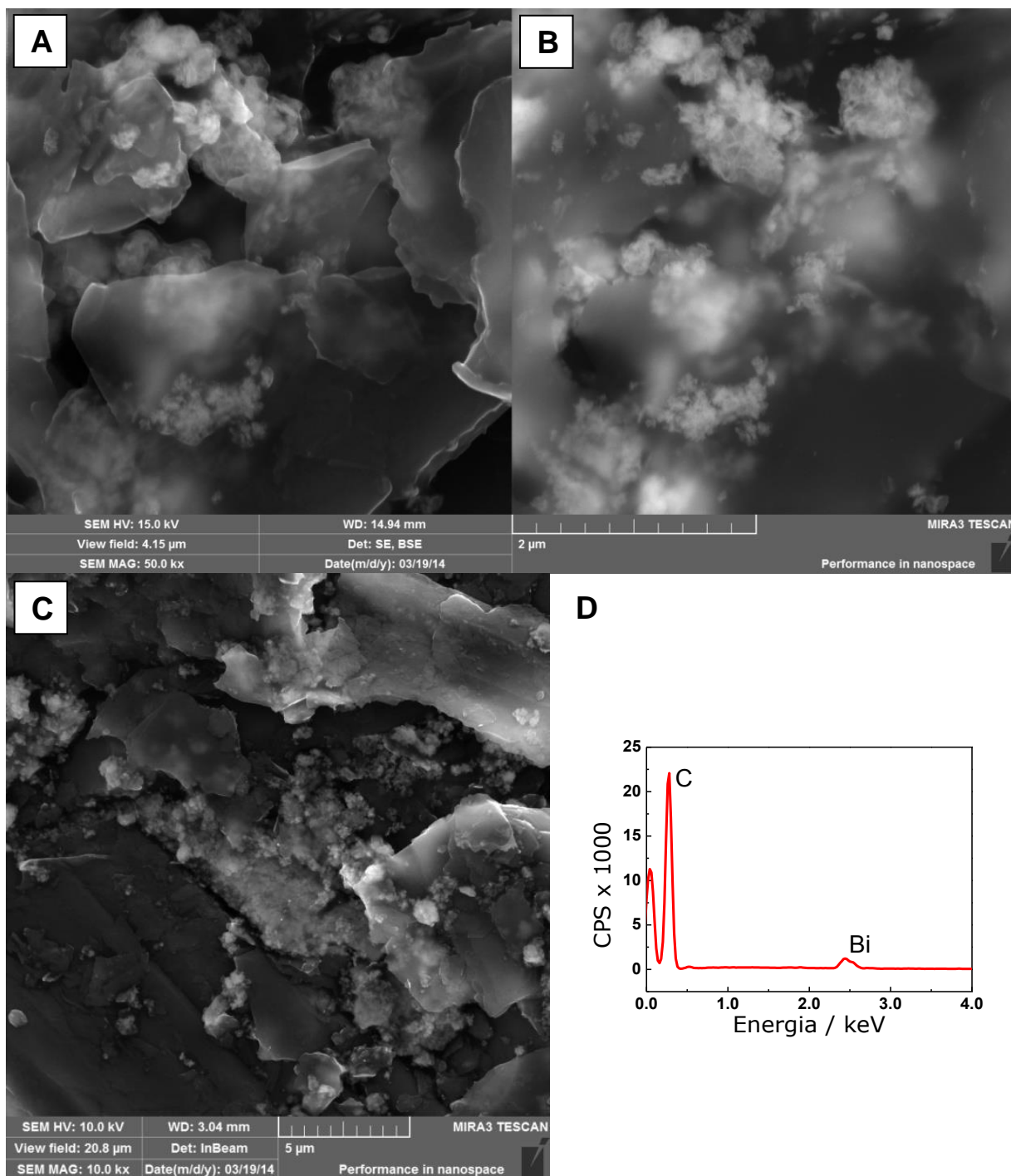


FIGURA 29 - IMAGENS DE SEM DO EPCM-NPsBi COM DETECTOR; A) ELÉTRONS SECUNDÁRIOS; B) ELÉTRONS RETROESPALHADOS; C) *InBeam*; E EM D) ESPECTRO DE EDS DAS NPsBi
FONTE: O AUTOR (2015)

Juntamente com as imagens de SEM foram realizadas medidas de Espectroscopia de raios X por dispersão de energia, FIGURA 29D, através das

quais foi possível confirmar a presença de átomos Bi e C como os principais elementos presentes no produto da síntese. Foram encontrados, também, traços de sódio o que se atribui à adição do hidróxido de sódio ao fim da reação como auxiliar na precipitação das NPs.

4.3 OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO SENSOR VOLTAMÉTRICO PARA ÍONS Pb(II) E Cd(II)

Apesar da resposta satisfatória do EPC modificado com as NPsBi para a determinação de íons Pb(II) e Cd(II) durante toda a etapa de otimização da síntese, foi adotado avaliar uma nova uma nova forma de modificação (casting) na etapa de otimização do sensor. Os principais motivos que levaram a adotar essa opção estão relacionados com a menor quantidade de material a ser utilizado na modificação, além da tentativa de melhorar a repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados.

Mesmo com essa nova estratégia de modificação, os primeiros resultados não se mostraram satisfatórios, pois a aderência das NPsBi à superfície do eletrodo pelo simples gotejamento da suspensão não foi suficiente para impedir o lixiviamento do modificador logo nas primeiras medidas, inviabilizando sua aplicação. Na tentativa de melhorar a eficiência na modificação da superfície eletródica, foi avaliada a utilização do óxido de grafeno, adicionada à suspensão de NPsBi, como matriz auxiliar para a ancoragem das NPsBi, a partir deste ponto chamada de GO-NPsBi.

4.3.1 Caracterização eletroquímica do eletrodo de CV modificado com compósito GO-NPsBi

Foi realizada uma caracterização voltamétrica do eletrodo modificado com nanocompósito GO-NPs, pela técnica de voltametria cíclica. O perfil obtido está apresentado na FIGURA 30.

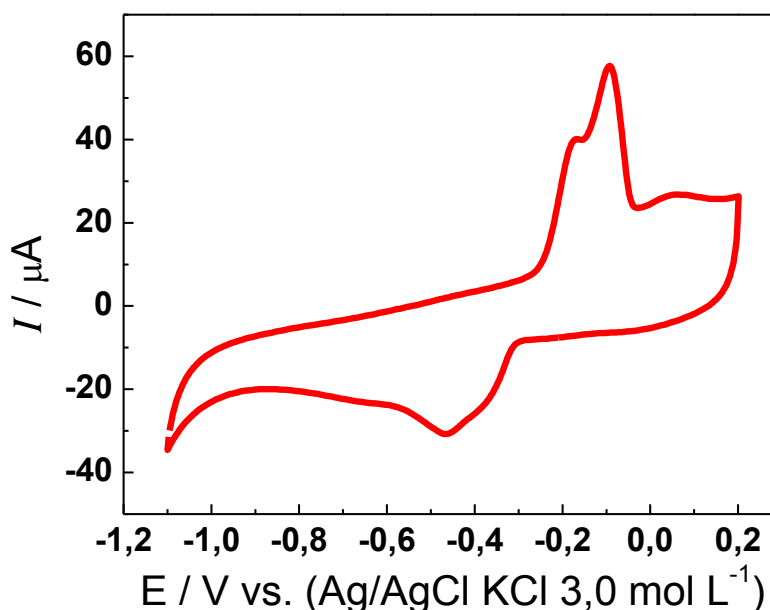


FIGURA 30 - COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO NANOCOMPÓSITO GO-NPsBi
FONTE: O AUTOR (2015)

É possível observar na FIGURA 30 dois processos em torno de -0,1 V, referentes à oxidação de Bi^0 a Bi^{3+} . Acredita-se que os dois processos seja consequência dos átomos de bismuto que compõe uma monocamada do material (primeiro processo) e após isso a oxidação dos átomos de bismuto mais fortemente adsorvidos (segundo processo). Tal fenômeno se estende ao processo de redução visualizado em torno de -0,4 V, com a formação de Bi^{3+} novamente ⁴².

4.3.2 Construção e avaliação da potencialidade do nanocompósito GO-NPsBi como modificador de eletrodo de carbono vítreo na determinação de íons Pb(II) e Cd(II)

A fim de se avaliar resposta eletroquímica para a determinação de Pb(II) e Cd(II) utilizando o eletrodo proposto, foram realizadas determinações dos analitos em uma concentração de $4,98 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de ambos os íons metálicos, com um eletrodo de carbono vítreo (ECV) modificado com o nanocompósito GO-NPsBi, apenas com grafeno (GO), além do ECV não modificado. Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 31.

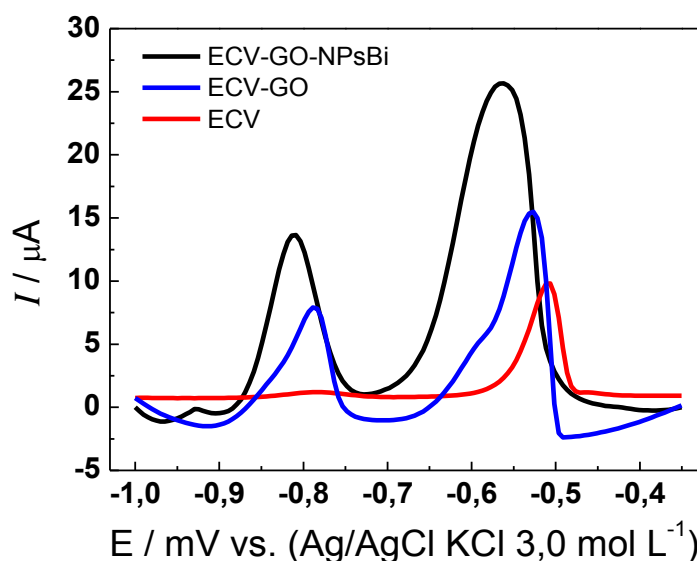


FIGURA 31 - AVALIAÇÃO DA DETERMINAÇÃO DE ÍONS CHUMBO E CÁDMIO, EM CONCENTRAÇÃO DE $4,98 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ EMPREGANDO ELETRODO MODIFICADO COM GO, COM O NANOCOMPÓSITO GO-NPsBi E NÃO MODIFICADO, PELA TÉCNICA DE ASDPV, COM INCREMENTO DE POTENCIAL DE 5 mV, AMPLITUDE DE PULSO DE 25 mV E TEMPO DE PULSO DE 25 ms
FONTE: O AUTOR (2015)

É notável o aumento na resposta do eletrodo ocorrido devido à adição de GO, provavelmente relacionada aos grupamentos funcionais presente no material o que permite uma melhor adsorção dos íons metálicos sob a superfície do eletrodo. Há ainda um aumento também quando é adicionado NPsBi ao sistema que pode ser atribuído a diversos fatores como: aumento da área superficial, melhora no transporte de massa, aumento de grupos adsorventes provenientes do passivante das NPs, ou ainda à forte interação dos analitos com o bismuto como observado por Agustini ⁹⁶.

4.3.3 Caracterização morfológica do nanocompósito GO-NPsBi

A fim de se caracterizar o nanocompósito formado, utilizou-se das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2.4.

Imagens de TEM representativas da amostra são apresentadas na FIGURA 32.

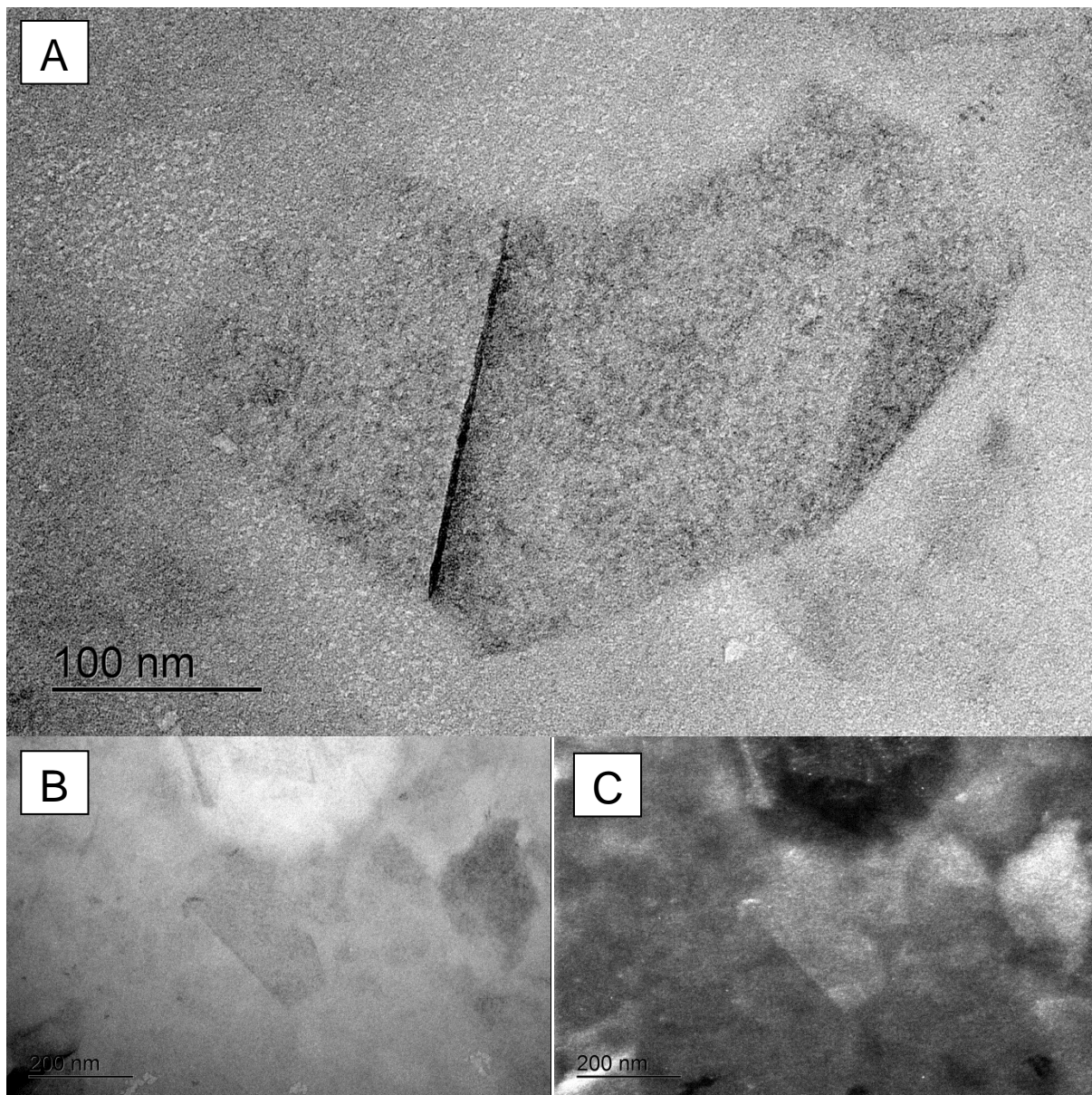


FIGURA 32 - IMAGENS DE TEM DO NANOCOMPOSITO GO-NPsBi
FONTE: O AUTOR (2015)

A FIGURA 32A evidencia as folhas do óxido de grafeno repleta de pontos pretos que sugere a presença das nanopartículas de bismuto sobre essas folhas, bem ao meio e ao canto direito, é possível visualizar dobras das folhas de GO por regiões mais escuras.

FIGURA 32B mostra outra região com menor ampliação evidenciando a presença de várias folhas todas interagindo com as NPsBi. A imagem apresentada

na FIGURA 32C é uma imagem obtida por campo escuro da mesma região da FIGURA 32B a qual reforça a hipótese da presença da NPs sobre as folhas de GO.

Em seguida são apresentadas as imagens obtidas por SEM para o nanocompósito.

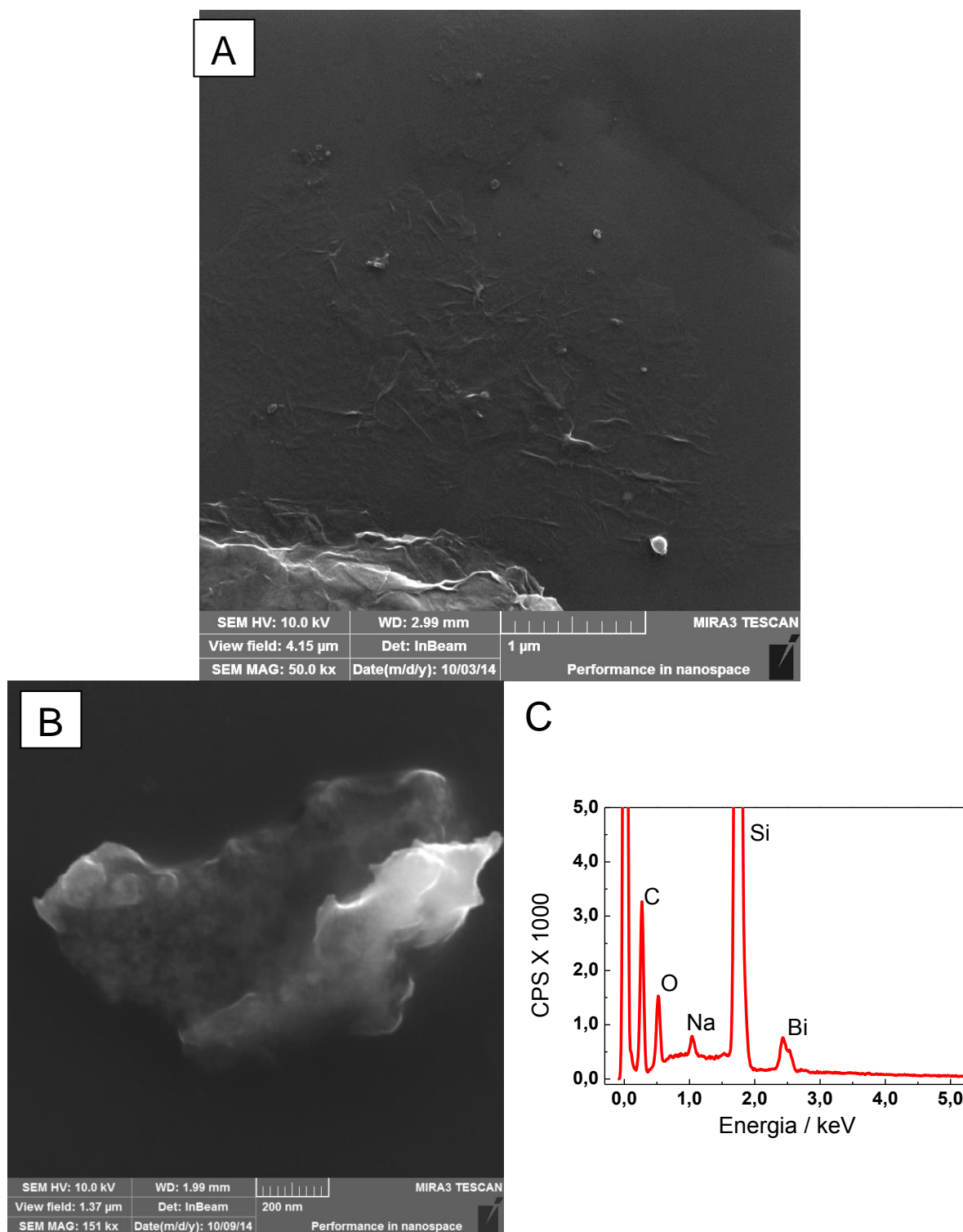


FIGURA 33 - IMAGENS DE SEM DO NANOCOMPÓSITO: A) 50000X AMPLIAÇÃO; B) REGIÃO DE ANÁLISE POR EDS NO MODO ÁREA; C) ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA DE GO-NPsBi

A imagem apresentada na FIGURA 33A demonstra uma região que possui folhas de GO bem dispersas e modificadas com as NPsBi (pontos braços), contudo o SEM utilizado não possui resolução adequada para a visualização de NPs na escala de 5 nm, conseqüentemente, só é possível ver os poucos pontos nos quais uma quantidade maior de NPs se aglomerou. A Figura 33B mostra uma região com uma maior quantidade de folhas de GO sobrepostas, e assim, mais NPsBi. Essa região foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva por raios X, FIGURA 33C, e confirma-se a presença de C e O do GO e do passivante das NPs, e o bismuto das nanopartículas. O sódio encontrado pode ser consequência da utilização de NaOH como auxiliar na precipitação, apesar do pico parecer ser relativamente grande este elemento não representa 1% da amostra. O silício encontrado é do porta amostra utilizado.

4.3.4 Avaliação da técnica eletroquímica adequada para a determinação dos íons Pb(II) e Cd (II)

Após comprovada a potencialidade da modificação dos eletrodos com o material GO-NPsBi, avaliou-se a técnica eletroanalítica que exibiria o melhor desempenho para a determinação das espécies de interesse.

Foram testadas as técnicas de voltametria de pulso diferencial (ASDPV) e a técnica de voltametria de onda quadrada (ASSWV), ambas em conjunto com o procedimento de redissolução anódica. Ambas as técnicas foram avaliadas empregando uma quantidade de 15 μL de modificador, uma suspensão de 1,0 mg mL^{-1} de NPsBi e 0,1 mg mL^{-1} de GO, sob a superfície do eletrodo.

Para a técnica de ASDPV foram utilizadas amplitude de pulso de 25 mV, tempo de pulso de 25 ms, incremento de potencial de 5 mV, potencial de deposição de -1,0V, e intervalo de potencial de -1,00 à -0,35 V. Para a técnica de ASSWV foram empregadas como condições iniciais, amplitude de pulso de 25 mV, frequência de 30 Hz e incremento de potencial de 10 mV. Como eletrólito suporte foi empregado tampão acetato 0,1 mol L^{-1} e pH 4,75.

Utilizando ambas as técnicas foram construídas curvas analíticas em uma faixa de concentração de $3,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $3,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. O resultado obtido está apresentado na FIGURA 34, na qual 34A se refere a curva para a determinação dos íons chumbo e 34B para íons cádmio.

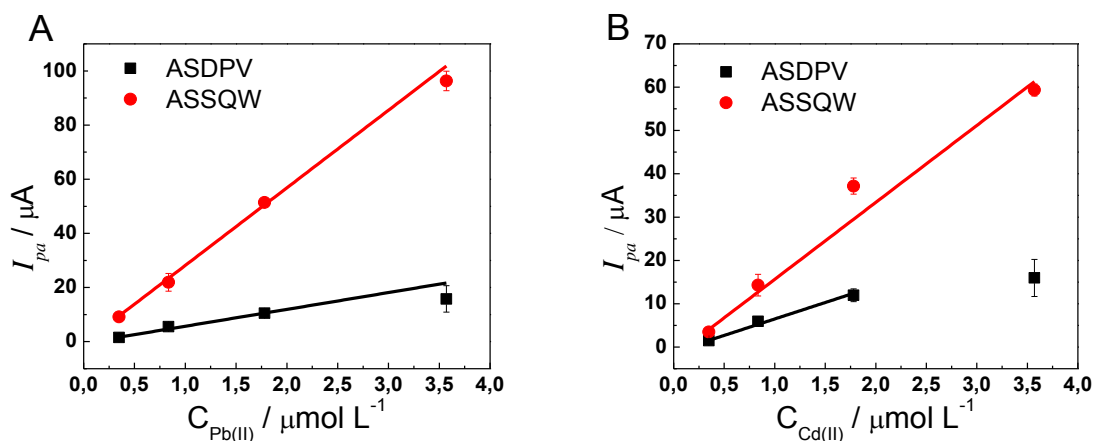


FIGURA 34 - A) DETERMINAÇÃO DE ÍONS CHUMBO POR ASDPV EM PRETO E ASSWV EM VERMELHO; B) DETERMINAÇÃO DE ÍONS CÁDMIO POR ASDPV EM PRETO E ASSWV EM VERMELHO
FONTE: O AUTOR (2015)

Foi obtida para a determinação de chumbo uma sensibilidade de $6,21 \text{ A L mol}^{-1}$ para ASDPV e $28,66 \text{ A L mol}^{-1}$ para ASSWV, tendo um incremento de aproximadamente 4,6 vezes. Para a determinação de cádmio obteve-se uma sensibilidade de $7,60 \text{ A L mol}^{-1}$ para ASDPV, determinação que apresentou uma menor região linear de trabalho, e $17,76 \text{ A L mol}^{-1}$ para ASSWV, com aumento de 2,3 vezes. Por conta da maior sensibilidade, escolheu-se trabalhar com a técnica de ASSWV para todos os estudos posteriores.

4.3.5 Avaliação dos parâmetros químicos e eletroquímicos na determinação dos analitos

Definida a técnica mais apropriada, foi avaliado os parâmetros químicos e eletroquímicos da técnica. Em primeiro lugar foi investigado o melhor pH para se realizar as determinações. De forma semelhante às anteriores, foram fixados todos os parâmetros e variado apenas o pH da célula eletroquímica. Para cada valor de pH foi realizada uma curva analítica na faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a

$3,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. As sensibilidades apresentadas para as curvas analíticas em função do pH estão apresentadas na FIGURA 35.

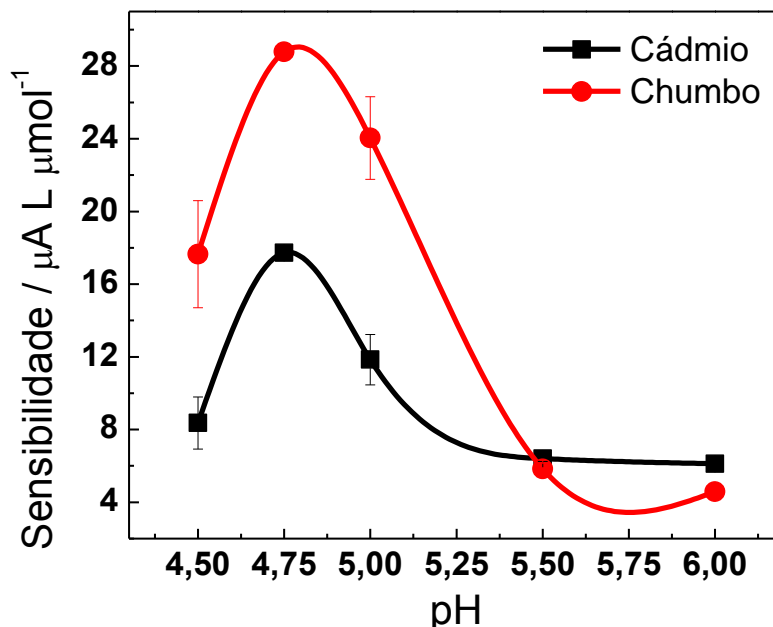


FIGURA 35 - SENSIBILIDADE DA DETERMINAÇÃO EM FUNÇÃO DO pH DA CÉLULA ELETROQUÍMICA. AMPLITUDE DE PULSO DE 25 mV, FREQUÊNCIA DE 30 Hz E INCREMENTO DE POTENCIAL DE 10 mV, TAMPÃO ACETATO PH 4,75
FONTE: O AUTOR (2015)

É possível notar que a maior sensibilidade ocorre quando o tampão acetato com pH 4,75 é utilizado como eletrólito suporte. Isso se deve ao fato que em valores de pH maiores que 5 pode ocorrer a hidrólise dos metais, assim o eletrodo se torna menos sensível a esses íons. Em valores de pH menores, como o caso do pH 4,5, dois fatores devem ser considerados. Primeiramente o passivante das NPsBi, que é o ácido ascórbico (AA), em soluções mais ácidas pode se apresentar na forma protonada, assim como diversos grupamentos do GO. É possível que tais grupos possam contribuir na adsorção dos íons metálicos e uma vez protonados há uma diminuição também dessa contribuição, diminuindo assim a eficiência do EQM. Por conta disso foi usado tampão acetato/ácido acético com pH 4,75 pra todos os estudos posteriores. Enquanto que para maiores valores de pH pode ocorrer a hidrólise dos íons metálicos causando um decréscimo no sinal.

Após otimizada a solução utilizada como eletrólito suporte, foi avaliado o tempo de deposição para a posterior redissolução anódica. Foram avaliados tempos

entre 30 e 180 segundos através de curvas analíticas, mantendo a faixa de concentração dos estudos anteriores e o eletrólito suporte com pH ajustado em 4,75. Os resultados obtidos estão representados graficamente na FIGURA 36.

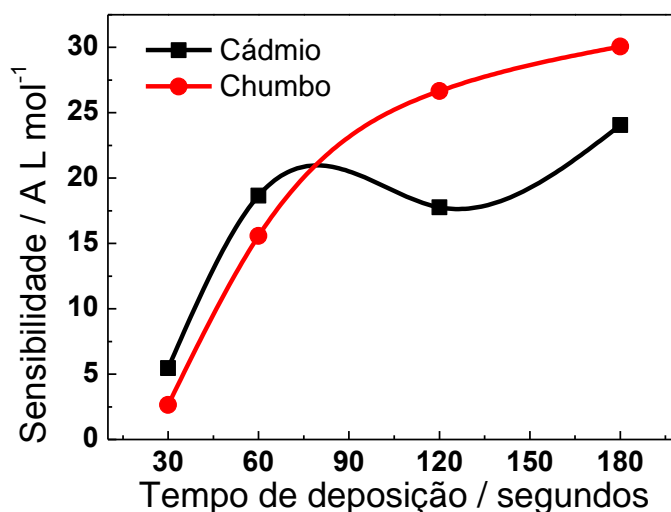


FIGURA 36 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO SOB A SENSIBILIDADE DO SENSOR ELETROQUÍMICO. AMPLITUDE DE PULSO DE 25 mV, FREQUÊNCIA DE 30 Hz E INCREMENTO DE POTENCIAL DE 10 mV, TAMPÃO ACETATO pH 4,75
FONTE: O AUTOR (2015)

Há um acréscimo na sensibilidade da determinação com o aumento do tempo de deposição. O fator determinante é maior tempo para o transporte de massa do seio da solução à superfície do eletrodo para redução dos analitos. Após um determinado momento, houve a saturação da superfície do eletrodo com as espécies reduzidas, não ocorrendo mais um acréscimo de sinal. Vale lembrar que um maior tempo torna-se um inconveniente à frequência analítica do método. Portanto, para todos os estudos posteriores foi adotado um tempo de 120 segundos, o qual apresentou uma sensibilidade satisfatória e já no limite de saturação da superfície do eletrodo.

Em seguida, foi realizado o estudo da quantidade de modificador utilizada na construção do eletrodo proposto. Volumes variando entre 5 e 20 μL de uma suspensão contendo $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de NPsBi e $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de GO foram adicionados à superfície do eletrodo. Para efeito de comparação, foram realizadas curvas analíticas nos mesmos moldes dos estudos anteriores. Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 37.

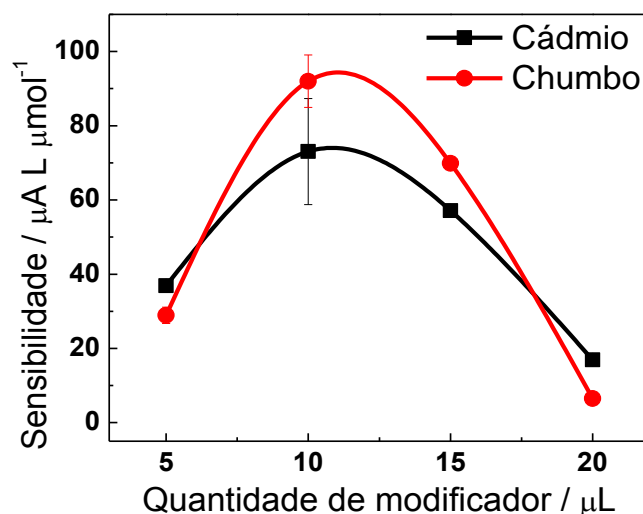


FIGURA 37 - SENSIBILIDADE EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE MODIFICADOR UTILIZADO NA CONSTRUÇÃO DO SENSOR. AMPLITUDE DE PULSO DE 25 mV, FREQUÊNCIA DE 30 Hz E INCREMENTO DE POTENCIAL DE 10 mV, TAMPÃO ACETATO pH 4,75
FONTE: O AUTOR (2015)

Como se pode observar na FIGURA 37, o aumento da quantidade de modificador leva a um aumento na sensibilidade da determinação até um volume de 10 μL da suspensão. Após essa quantidade, há um decréscimo na resposta, provavelmente pela diminuição da condutividade do material modificador, que pode comprometer a transferência eletrônica quando em quantidades elevadas. Consequentemente, para todos os estudos subsequentes foi utilizado um volume de 10 μL da suspensão contendo o modificador para a confecção do sensor.

Finalmente, o efeito das variáveis frequência, amplitude de pulso e incremento de potencial na resposta analítica do sensor foi avaliado, utilizando-se um sistema de planejamento fatorial de experimentos.

Cada uma das três variáveis foi estudada em dois níveis, o que configura o planejamento fatorial 2^3 apresentado na Tabela 5. Levando-se em consideração as respostas apresentadas na Tabela 5, foram calculados os efeitos apresentados na Tabela 6.

Levando-se em consideração a média das estimativas de desvio padrão calculadas nas determinações em duplicata, é possível admitir que o aumento da frequência provoque efeitos negativos (-2,54) na resposta associada a cádmio, o que sugere a fixação desta variável no nível (+). A avaliação do efeito isolado das variáveis: incremento de potencial e amplitude pulso não é possível, em razão da

existência de um significativo efeito de segunda ordem (4,27), o que implica na necessidade de uma análise conjunta.

TABELA 5 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA DE ASSWV

DA TÉCNICA DE ACQUV					
Variável		(-)		(+)	
Incremento de potencial (mV)		1,0		2,5	
Amplitude de pulso (mV)		25		50	
Frequência (Hz)		10		20	
Experimento	Inc. de E	Amplitude	Frequência	I_{pa} Cd(II) / μA	I_{pa} Pb(II) / μA
1	-1	-1	-1	$5,30 \pm 1,83$	$28,85 \pm 0,92$
2	1	-1	-1	$4,61 \pm 0,45$	$18,42 \pm 1,51$
3	-1	1	-1	$2,88 \pm 0,43$	$13,16 \pm 1,20$
4	1	1	-1	$11,5 \pm 1,93$	$44,95 \pm 1,36$
5	-1	-1	1	$3,73 \pm 0,59$	$15,08 \pm 0,42$
6	1	-1	1	$3,15 \pm 0,21$	$11,35 \pm 0,77$
7	-1	1	1	0,00	$24,53 \pm 0,03$
8	-1	1	1	$7,20 \pm 6,70$	$28,53 \pm 6,93$
Smédio				1,75	1,89

FONTE: O AUTOR (2015)

TABELA 6 - EFEITOS CALCULADOS PARA OS EXPERIMENTOS REALIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2³

Analito	Efeito	Valor	Significativo
Cádmio	Inc. de <i>E</i>	3,64	Sim
	Ampli. de pulso	1,20	Não
	Frequência	- 2,55	Sim
	Inc. de <i>E</i> X Ampli. de pulso	4,27	Sim
	Inc. de <i>E</i> X Frequência	- 0,33	Não
	Ampli. de pulso X Frequência	- 1,04	Não
	3ª Ordem	- 0,38	Não
Chumbo	Inc. de <i>E</i>	0,08	Não
	Ampli. de pulso	4,04	Sim
	Frequência	-11,81	Sim
	Inc. de <i>E</i> X Ampli. de pulso	7,16	Sim
	Inc. de <i>E</i> X Frequência	-10,61	Sim
	Ampli. de pulso X Frequência	-1,38	Não
	3ª Ordem	-13,96	Sim

FONTE: O AUTOR (2015)

Este efeito de segunda ordem no sinal de cádmio pode ser facilmente visualizado na representação geométrica apresentada na Figura 38A. A hiperface salientada, que corresponde aos sinais obtidos na menor frequência, mostra que o aumento da amplitude do pulso provoca uma diminuição de sinal quando baixos valores de incremento de potencial são utilizados, ao passo que um significativo aumento de sinal pode ser observado para elevados valores desta última variável.

Nos estudos relacionados com a resposta associada a chumbo (Tabela 6) foi possível observar um significativo efeito de terceira ordem (-13,96), o que sugere um efeito conjunto das variáveis no sinal monitorado. Referido efeito pode ser visualizado na representação geométrica apresentada na Figura 38B que mostra, por exemplo, que o efeito da frequência depende dos valores adotados para as duas variáveis restantes.

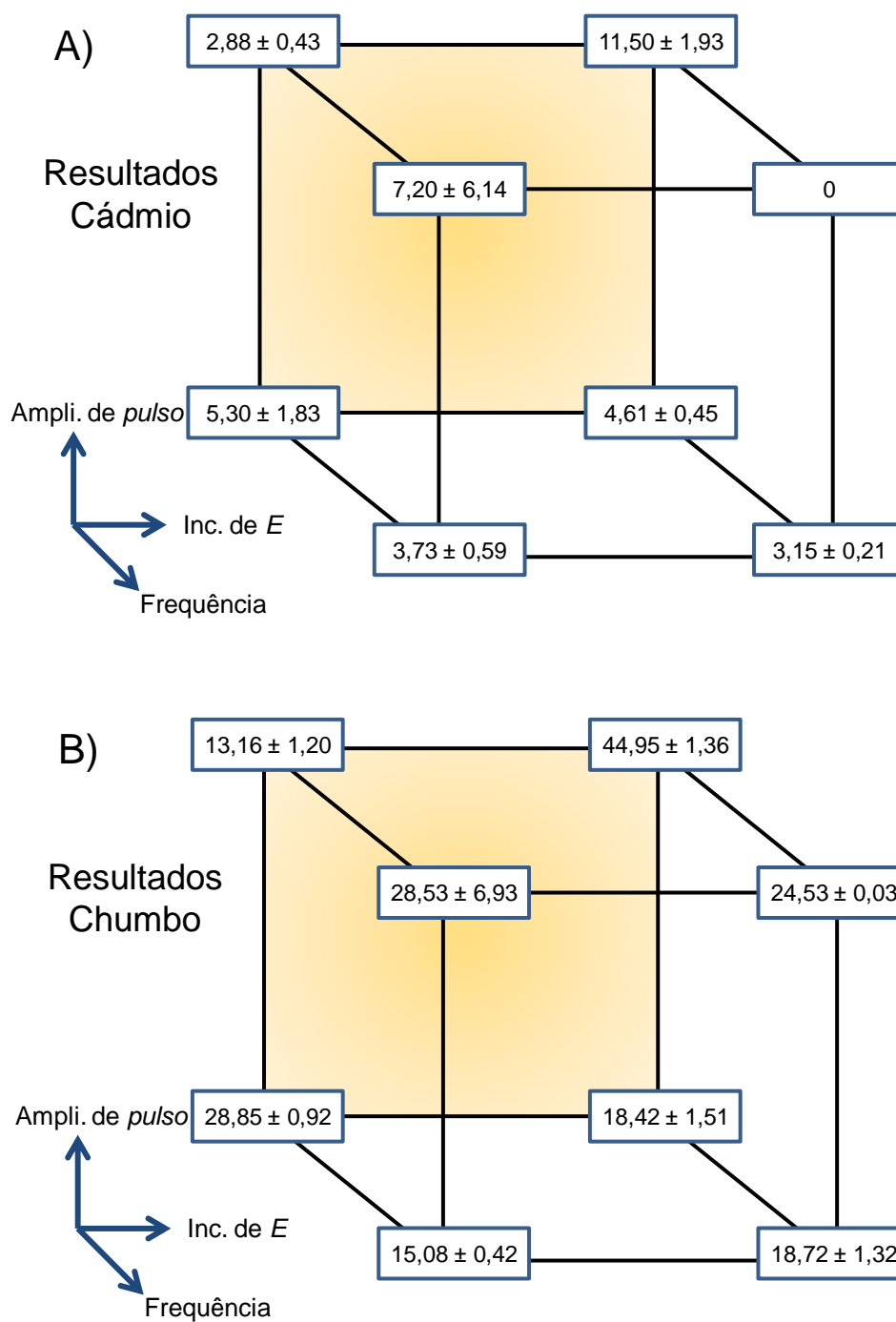


FIGURA 38 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 : A) PARA ÍONS CÁDMIO; B) PARA ÍONS CHUMBO
 FONTE: O AUTOR (2015)

Mesmo na presença de efeitos de ordem superior, os maiores sinais voltamétricos foram observados para os menores valores de frequência. Em função de não ser viável o uso de valores de frequência inferiores a 10 Hz, em razão da exacerbação do ruído instrumental e da diminuição da frequência analítica, o valor

deste parâmetro foi fixado em 10 Hz, para avaliação mais aprofundada do efeito do incremento de potencial e da amplitude de pulso.

Este novo planejamento 2² (Tabela 7) corresponde a uma operação evolucionária em relação ao primeiro planejamento, projetando-se na direção de maiores valores de incremento de potencial e de amplitude de pulso.

TABELA 7 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2² UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA DE ASSWV

DA TÉCNICA DE ASSVV				
Variável			(-)	(+)
Incremento de potencial (mV)			1,0	5,0
Amplitude de pulso (mV)			75	125
Experimento	Inc. de <i>E</i>	Amplitude	<i>I</i> _{pa} Cd(II) / μ A	<i>I</i> _{pa} Pb(II) / μ A
1	-	-	13,65 \pm 4,73	38,00 \pm 6,79
2	+	-	14,30 \pm 1,13	60,95 \pm 3,46
3	-	+	1,60 \pm 2,26	69,15 \pm 7,56
4	+	+	1,30 \pm 1,83	76,20 \pm 0,42
5	0	0	6,40 \pm 0,28	68,95 \pm 9,12
Smédio			5,74	10,51

FONTE: O AUTOR (2015)

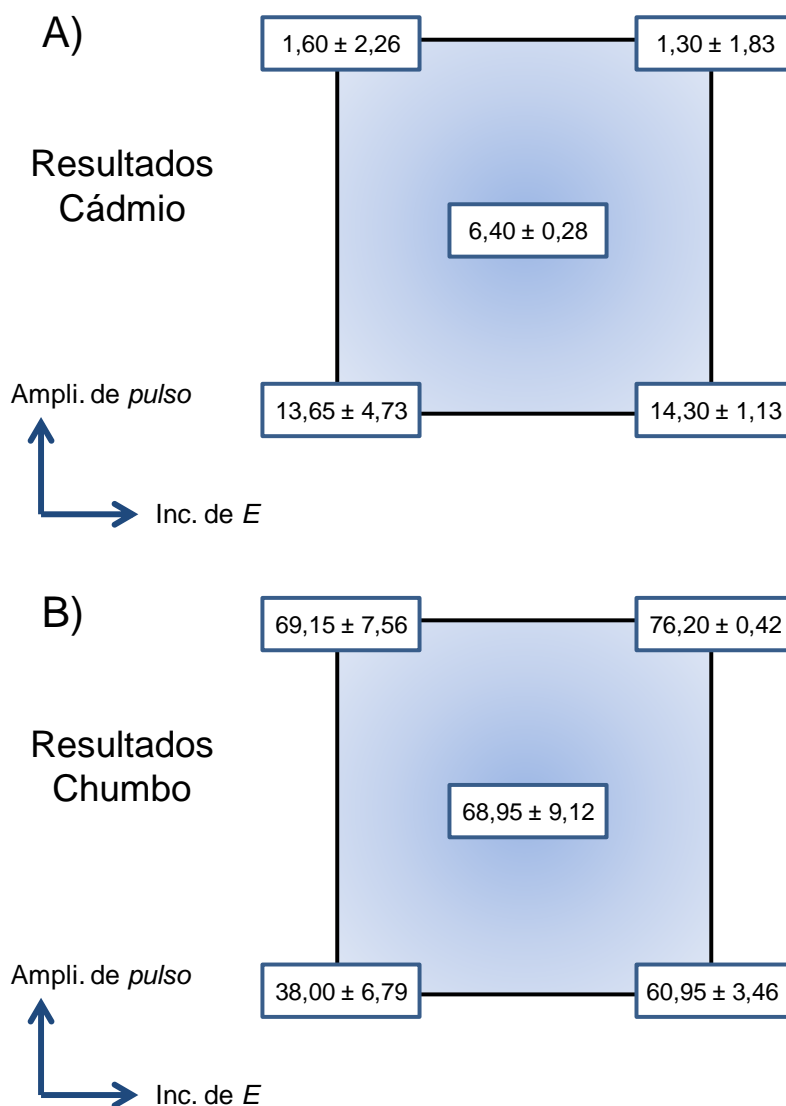
De acordo com efeitos calculados (Tabela 8) e com a representação geométrica apresentada na Figura 39A, o incremento de potencial não apresenta nenhum efeito significativo no sinal associado a cádmio, enquanto que a amplitude de pulso apresenta um efeito negativo, o que sugere que o valor otimizado deste parâmetro se localize nas proximidades do limite inferior deste segundo planejamento (75 mV).

Diferentemente, ambas variáveis estudadas apresentam um efeito positivo no sinal associado a chumbo, o que se traduz em significativo incremento no sinal analítico quando estas variáveis são fixadas no seu limite superior (Figura 39B).

TABELA 8 - EFEITOS CALCULADOS PARA OS EXPERIMENTOS REALIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2²

Analito	Efeito	Valor	Significativo
Cádmio	Inc. de <i>E</i>	0,18	Não
	Ampli. de pulso	-12,52	Sim
	Inc. de <i>E</i> X Ampli. de pulso	-0,48	Não
Chumbo	Inc. de <i>E</i>	15,00	Sim
	Ampli. de pulso	23,20	Sim
	Inc. de <i>E</i> X Ampli. de pulso	-7,95	Não

FONTE: O AUTOR (2015)

FIGURA 39 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2²: A) PARA ÍONS CÁDMIO; B) PARA ÍONS CHUMBO

FONTE: O AUTOR (2015)

Em geral, maiores incrementos de potencial levam a alargamento dos picos, o que compromete a seletividade do método. Assim, as condições selecionadas para a aquisição dos sinais voltamétricos simultâneos de cádmio e chumbo foram: Incremento de potencial de 5,0 mV, amplitude de pulso de 75 mV e frequência de 10 Hz.

Uma representação da operação evolucionária realizada neste estudo é apresentada na Figura 40, na qual é possível verificar as condições instrumentais que permitem maximizar a resposta de ambas as espécies utilizadas como modelo.

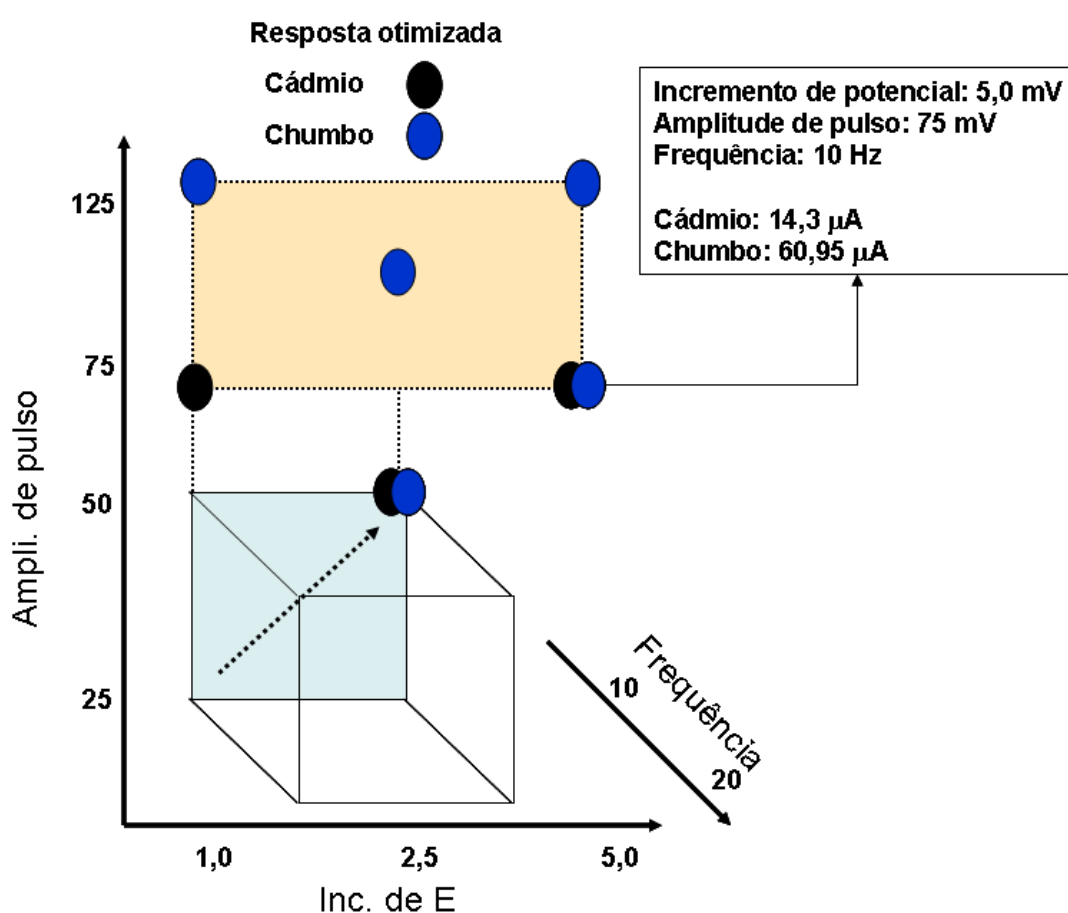


FIGURA 40 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA OPERAÇÃO EVOLUCIONÁRIA DOS PLANEJAMENTOS FATORIAL UTILIZADOS PARA OTIMIZAR O SINAL ANALÍTICO DE CÁDMIO E CHUMBO
FONTE: O AUTOR (2015)

4.3.6 Curva analítica e parâmetros de mérito

Após todos os parâmetros otimizados, foram realizadas adições sucessivas de uma solução estoque contendo chumbo e cádmio no intervalo de concentração de 0,1 a 1,41 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os voltamogramas obtidos estão apresentados na FIGURA 40.

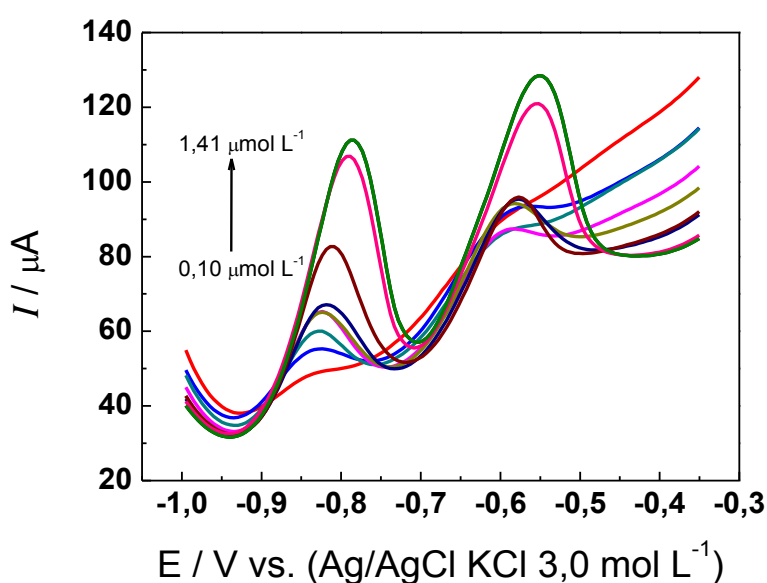


FIGURA 41 - VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 0,10 A 1,41 $\mu\text{mol L}^{-1}$; MEDIDAS REALIZADAS EM MEIO DE TAMPÃO ACETATO 0,1 mol L^{-1} , pH 4,75, $f = 10 \text{ Hz}$; AMPLITUDE = 75 mV; INCREMENTO DE POTENCIAL = 5 mV
FONTE: O AUTOR (2015)

Foram amostrados os valores de corrente de pico anódico para a oxidação de cádmio e chumbo as quais foram utilizadas para a construção das curvas analíticas apresentadas na FIGURA 41.

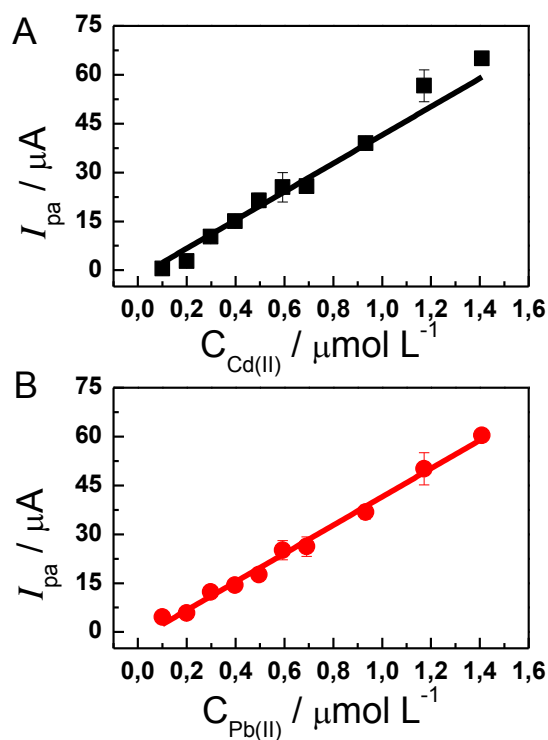


FIGURA 42 - CURVAS ANALÍTICAS CONSTRUÍDAS A PARTIR DOS VOLTAMOGRAMAS. A) PARA CÁDMIO; B) PARA CHUMBO
 FONTE: O AUTOR (2015)

Foi obtida uma regressão linear para cádmio regida pela equação:

$$I_{pa} \text{ (A)} = - 5,6101 + 50,911 C_{Cd(II)} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$$

E para chumbo de:

$$I_{pa} \text{ (A)} = - 1,9993 + 43,491 C_{Pb(II)} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$$

Os parâmetros de mérito calculados a partir dos dados das curvas analíticas construídas estão apresentados na TABELA 9.

TABELA 9 - PARÂMETROS DE MÉRITO DO MÉTODO PROPOSTO

Analito	Região Linear	Limite de detecção	Limite de quantificação	Sensibilidade
Cd(II)	0,10 a 1,41 $\mu\text{mol L}^{-1}$	26,0 nmol L^{-1}	86,7 nmol L^{-1}	50,91 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$
Pb(II)	0,10 a 1,41 $\mu\text{mol L}^{-1}$	30,3 nmol L^{-1}	100,0 nmol L^{-1}	43,49 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$

FONTE: O AUTOR (2015)

A partir dos valores de região linear obtidos, é possível aplicar o eletrodo proposto no controle de descartes em efluentes de acordo com as normativas do CONAMA portaria 430/2011.

4.3.7 Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade

Foi avaliada a repetibilidade do eletrodo, para isso foram adicionados em uma célula eletroquímica $4,95 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ dos dois íons metálicos, e realizadas medidas consecutivas com uma mesma modificação. Valores de porcentagem das correntes obtidas no estudo de repetibilidade foram avaliados em relação ao desvio e está demonstrado na FIGURA 42.

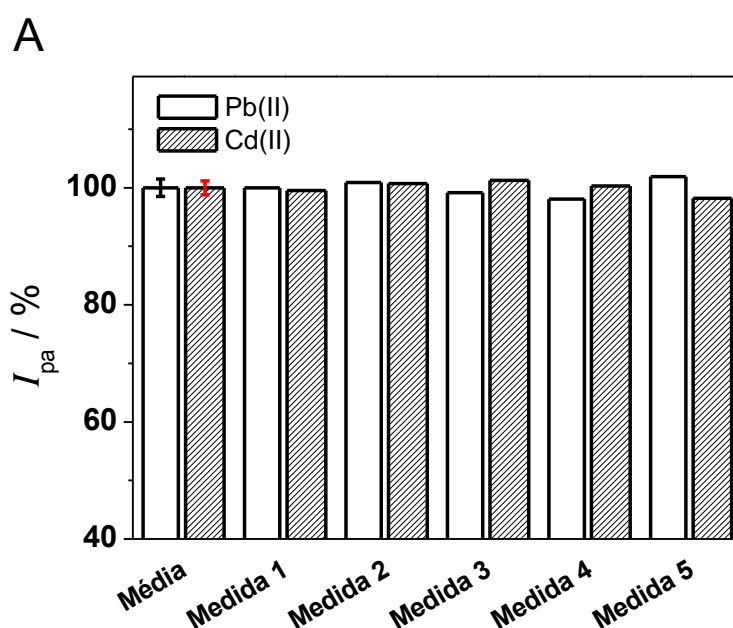


FIGURA 43 - VALORES DE DESVIO PARA O ESTUDO DE REPETIBILIDADE DO ELETRODO
FONTE: O AUTOR (2015)

O desvio observado para as porcentagens dos valores corrente de pico para íons chumbo de foi 1,19% e de 1,50% para íons cádmio, sendo estes desvios relativamente baixos, é possível considerar o eletrodo preciso.

Foi avaliada a reprodutibilidade do eletrodo, efetivaram-se os estudos de forma semelhante ao estudo anterior, porém as medidas foram realizadas com diferentes superfícies. Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 43.

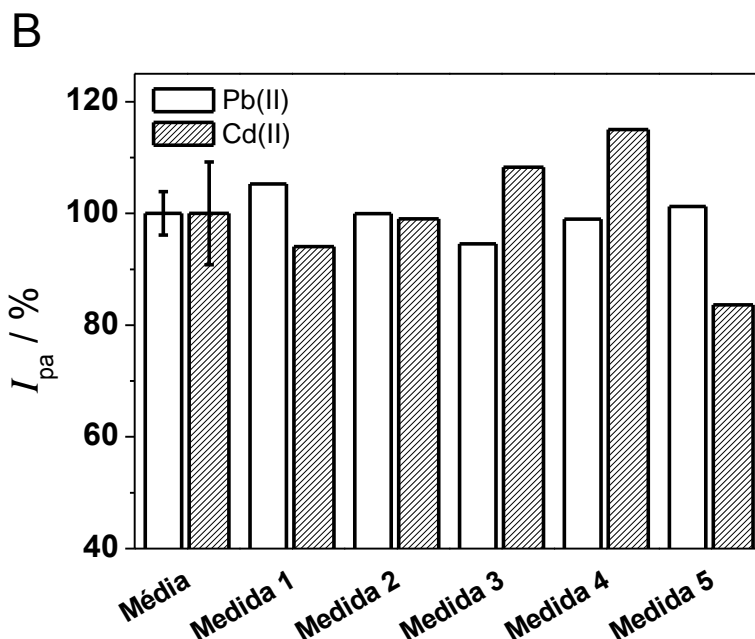


FIGURA 44 - VALORES DE DESVIO PARA O ESTUDO DE REPRODUTIBILIDADE DO ELETRODO
FONTE: O AUTOR (2015)

Para este estudo foi obtido um desvio de 9,20% para íons chumbo e de 3,88% para íons cádmio. O desvio obtido para íons chumbo é relativamente elevado, contudo ao se considerar o nível de concentrações em que está sendo determinado, o desvio dessa magnitude é tolerado. Assim é possível considerar que o eletrodo possui resposta exata.

4.3.8 Determinação de íons chumbo e cádmio em amostra de água de torneira fortificada

Foi realizada a fortificação com íons chumbo e cádmio de uma amostra de água de torneira de acordo com o descrito na seção 3.3.9.

A média de corrente de pico, em triplicatas, para Cd(II) obtida foi de 2,52 μA e de 7,80 μA para Pb(II) que ao se extrapolar na curva analítica foi obtido os valores de recuperação apresentados na TABELA 10.

TABELA 10 - VALORES DE RECUPERAÇÃO OBTIDOS PELO MÉTODO PROPOSTO

Analito	Concentração adicionada / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Concentração recuperada / $\mu\text{mol L}^{-1}$	% de recuperação
Cd(II)	0,175	0,160	90,5
Pb(II)	0,224	0,225	99,4

FONTE: O AUTOR (2015)

A recuperação obtida para ambos os analitos são aceitáveis dentro dos limites toleráveis para a faixa de concentração analisada ⁹⁷. Este estudo evidenciou a potencialidade desse método para a determinação de controle dessas espécies de interesse ambiental no descarte em efluentes.

5 CONCLUSÕES

Foi realizada com sucesso a síntese de nanopartículas de bismuto por uma rota inédita.

O uso do ultrassom melhorou a síntese das NPsBi obtendo partículas menores e de tamanho mais homogêneo. A estratégia de otimização da síntese pela resposta eletroquímica se mostrou eficiente e promissora para ser utilizada em outros materiais.

Foi possível caracterizar com sucesso as NPs, obtendo nanopartículas esféricas de aproximadamente 5,5 nm de tamanho na forma de bismuto elementar e arranjo monoclinico.

O uso de ácido ascórbico como agente redutor foi eficiente e particularmente interessante uma vez que a espécie possui a capacidade de passivar o crescimento do material.

O tempo de reação e a razão entre Bi:AA afeta significativamente o tamanho das nanopartículas, o que causa uma alteração na resposta eletroquímica do eletrodo.

A formação do nanocompósito GO-NPsBi foi realizada com sucesso, por um método relativamente simples.

A modificação de eletrodos de carbono vítreo com o nanocompósito proposto possibilitou um aumento de sinal na determinação de íons chumbo e cádmio, obtendo região linear adequada para o controle de descartes em efluentes de acordo com as legislações vigentes.

A utilização de planejamento fatorial para a otimização dos parâmetros da técnica mostrou ser uma ferramenta de alto valor, permitindo um aumento no sinal do eletrodo frente a determinação das espécies de interesse.

A determinação de íons chumbo e cádmio em amostra de torneira fortificada permitiu visualizar a potencialidade do método proposto neste trabalho.

REFERENCIAS

- 1 LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, p. 1318-1325, 2006. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000600029&nrm=iso >.
- 2 BOBACKA, J.; IVASKA, A.; LEWENSTAM, A. Potentiometric Ion Sensors Based on Conducting Polymers. **Electroanalysis**, v. 15, n. 5-6, p. 366-374, 2003. ISSN 1521-4109. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200390042> >.
- 3 PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013. ISSN 1984-6835.
- 4 SCHOLZ, F. **Electroanalytical methods: guide to experiments and applications**. Springer Science & Business Media, 2009. ISBN 3642029159.
- 5 DIAMANDIS, E. P.; CHRISTOPOULOS, T. K. Potentiometric titration of pharmaceutical compounds in formulations with sodium tetraphenylborate. **Analytica Chimica Acta**, v. 152, n. 0, p. 281-284, 1983. ISSN 0003-2670. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267000849193> >.
- 6 DEAN, J. A. **Analytical chemistry handbook**. McGraw-Hill, 1995. ISBN 0070161976.
- 7 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. Wiley, 2000. ISBN 9780471043720. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=kv56QgAACAAJ> >.
- 8 SOUZA, D. D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 81-89, 2003. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000100015&nrm=iso >.

- 9 PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. D. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, p. 1012-1021, 2002. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000600019&nrm=iso >.
- 10 SOUZA, M. D. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, p. 191-195, 1997. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421997000200011&nrm=iso >.
- 11 MOSES, P.; WIER, L.; MURRAY, R. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 1882-1886, 1975. ISSN 0003-2700.
- 12 LAMY-MENDES, A. C. et al. Polypyrrole Films Applied to Development of Disposable Ion-selective Electrode for Fluoride Ions Determination. **Polimeros-Ciencia E Tecnologia**, v. 24, n. 4, p. 508-513, Jul-Aug 2014. ISSN 0104-1428. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000342171400014 >.
- 13 PERINOTO, A. C. et al. Biosensors for efficient diagnosis of leishmaniasis: innovations in bioanalytics for a neglected disease. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 23, p. 9763-9768, 2010. ISSN 0003-2700.
- 14 DE SOUZA, G.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. Estudo espectro eletroquímico de sistemas estruturados argila-corante. **Eclética Química**, v. 28, n. 1, p. 77-83, 2003. ISSN 0100-4670.
- 15 LIU, B. et al. Electrochemical analysis of p-nitrophenol in acidic or alkaline medium using silver nanoparticle decorated multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 15, p. 5398-5405, 2014. ISSN 0022-2461.
- 16 SOUZA, L. P. et al. Voltammetric determination of the antioxidant capacity in wine samples using a carbon nanotube modified electrode. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 14, p. 7620-7625, 2011. ISSN 0021-8561.
- 17 XIA XI, L. M. Electrochemical Determination of Ranitidine Hydrochloride in Pharmaceutical Formulations and Biological Fluids at Graphene Modified Electrode. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 10, p. 5315-5318, 2013.

- 18 WANG, Z.; LI, L.; LIU, E. Graphene ultrathin film electrodes modified with bismuth nanoparticles and polyaniline porous layers for detection of lead and cadmium ions in acetate buffer solutions. **Thin Solid Films**, v. 544, p. 362-367, 2013. ISSN 0040-6090.
- 19 CASTAÑEDA, M. E. T.; ALEGRET, S.; MERKOCI, A. Electrochemical sensing of DNA using gold nanoparticles. **Electroanalysis**, v. 19, n. 7-8, p. 743-753, 2007. ISSN 1521-4109.
- 20 OLIVEIRA, P. R. D. et al. Flow injection amperometric determination of isoniazid using a screen-printed carbon electrode modified with silver hexacyanoferrates nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171-172, n. 0, p. 795-802, 2012. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400512005436> >. Acesso em: 2012/9//.
- 21 NEIVA, E. G. C. et al. PVP-capped nickel nanoparticles: Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electrosensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 196, n. 0, p. 574-581, 2014. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514001890> >.
- 22 ZHU, N. et al. Electrochemical DNA biosensors based on platinum nanoparticles combined carbon nanotubes. **Analytica Chimica Acta**, v. 545, n. 1, p. 21-26, 2005. ISSN 0003-2670. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267005006409> >.
- 23 CAETANO, F. R. et al. Electroanalytical application of a screen-printed electrode modified by dodecanethiol-stabilized platinum nanoparticles for dapsone determination. **Electrochimica Acta**, v. 66, n. 0, p. 265-270, 2012. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612001405> >.
- 24 SAMADI-MAYBODI, A. et al. Application of nickel phosphate nanoparticles and VSB-5 in the modification of carbon paste electrode for electrocatalytic oxidation of methanol. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 7, p. 2043-2048, 2013/07/01 2013. ISSN 1432-8488. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-013-2059-6> >.
- 25 SHIJIE, W. et al. Site synthesis of bismuth nanoparticles for electrochemical determination of lead. **Micro & Nano Letters, IET**, v. 7, n. 12, p. 1260-1263, 2012. ISSN 1750-0443.

- 26 CHEN, L. et al. Square wave anodic stripping voltammetric determination of Cd and Pb ions at a Bi/Nafion/thiolated polyaniline/glassy carbon electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 15, n. 1, p. 34-37, 2012. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84855664625&partnerID=40&md5=015278860c65b35cbda7723208e1b581> >.
- 27 AUGUSTO, T. et al. Electrophoretic deposition of Au@PEDOT nanoparticles towards the construction of high-performance electrochromic electrodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 118, n. 0, p. 72-80, 2013. ISSN 0927-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024813003772> >.
- 28 ARDILA, J. A. et al. Square-wave adsorptive stripping voltammetric determination of nanomolar levels of bezafibrate using a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes within a dihexadecyl hydrogen phosphate film. **Analyst**, v. 139, n. 7, p. 1762-1768, 2014. ISSN 0003-2654. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C3AN02016A> >.
- 29 IVEKOVIĆ, D. et al. Prussian Blue-Modified Titanate Nanotubes: A Novel Nanostructured Catalyst for Electrochemical Reduction of Hydrogen Peroxide. **Electroanalysis**, v. 22, n. 19, p. 2202-2210, 2010. ISSN 1521-4109. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200900622> >.
- 30 IDAKIEV, V. et al. Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, n. 1-2, p. 149-155, 2005. ISSN 0926-860X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X04009275> >.
- 31 OLIVEIRA, P. R. D. et al. Mercury nanodroplets supported at biochar for electrochemical determination of zinc ions using a carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, v. 151, n. 0, p. 525-530, 2015. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861402252X> >.
- 32 GUERRA, W. A., F. E.; SILVA, K. C. C. Bismuto. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 3, p. 193-194, 2011.
- 33 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Ed. Edgard Blucher, 1999. ISBN 9788521201762. Disponível em: < https://books.google.com.br/books?id=lcG_AAAACAAJ >.

- 34 HOCEVAR, S. B. et al. Antimony Film Electrode for Electrochemical Stripping Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 22, p. 8639-8643, 2007/11/01 2007. ISSN 0003-2700. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ac070478m> >.
- 35 WANG, J. et al. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 14, p. 3218-3222, 2000/07/01 2000. ISSN 0003-2700. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ac000108x> >. Acesso em: 2013/07/31.
- 36 ARDUINI, F. et al. Bismuth-modified electrodes for lead detection. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1295-1304, 2010. ISSN 0165-9936. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016599361000244X> >.
- 37 ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 334-340, 2005. ISSN 0165-9936. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993604030912> >.
- 38 NIGOVIĆ, B.; ŠIMUNIĆ, B.; HOCEVAR, S. Voltammetric measurements of aminosalicilate drugs using bismuth film electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 24, p. 5678-5683, 2009. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609006446> >.
- 39 VIVIER, V. et al. Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi₂O₃ powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 6, p. 907-914, 2001. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600006770> >.
- 40 KHAIRY, M. et al. Disposable Bismuth Oxide Screen Printed Electrodes for the Sensing of Zinc in Seawater. **Electroanalysis**, v. 22, n. 13, p. 1455-1459, 2010. ISSN 1521-4109. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200900519> >.
- 41 MAHMOUD, W. E.; AL-GHAMDI, A. A. Synthesis and properties of bismuth oxide nanoshell coated polyaniline nanoparticles for promising photovoltaic properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 22, n. 6, p. 877-881, Jun 2011. ISSN 1042-7147. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000290631400015 >.

- 42 MALAKHOVA, N. A. et al. A voltammetric sensor on the basis of bismuth nanoparticles prepared by the method of gas condensation. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 65, n. 6, p. 640-647, Jun 2010. ISSN 1061-9348. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000280261600015 >.
- 43 FEYMANN, R. There's Plenty of Room at the Bottom - Transcrito da palestra de Richard Feynman realizada em 29 de dezembro de 1959 no "Annual Meeting of the American Physical Society". 1959. Disponível em: < <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> >. Acesso em: 16/04/2015.
- 44 MARTINS, P. Nanotecnologia e meio ambiente para uma sociedade sustentável. **Estudios sociales (Hermosillo, Son.)**, v. 17, p. 293-311, 2009. ISSN 0188-4557. Disponível em: < http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-45572009000200012&nrm=iso >.
- 45 POMOGAILO, A. D.; KESTELMAN, V. N. **Metallopolymer Nanocomposites**. Springer, 2005. ISBN 9783540209492. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=RIGgDtNTKO0C> >.
- 46 HOSOKAWA, M. **Nanoparticle technology handbook**. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 9780444531223 044453122X.
- 47 ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 13226-13239, 1996. ISSN 0022-3654.
- 48 WELCH, C.; COMPTON, R. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 384, n. 3, p. 601-619, 2006/02/01 2006. ISSN 1618-2642. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-005-0230-3> >.
- 49 PAPI, M. A. P. **CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE ELETRODO MODIFICADO COM NANOCOMPÓSITO PRATA-POLIPIRROL PARA A DETERMINAÇÃO DE GLICOSE**. 2014. (Dissertação de Mestrado). Departamento de química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.
- 50 JAVEY, A.; DAI, H. Regular arrays of 2 nm metal nanoparticles for deterministic synthesis of nanomaterials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 34, p. 11942-11943, 2005. ISSN 0002-7863.

- 51 SMITH, H. I.; SCHATTENBURG, M. L. X-ray lithography from 500 to 30 nm: X-ray nanolithography. **IBM Journal of Research and Development**, v. 37, n. 3, p. 319-329, 1993. ISSN 0018-8646.
- 52 YIN, B. et al. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(N-vinylpyrrolidone). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 34, p. 8898-8904, 2003/08/01 2003. ISSN 1520-6106. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jp0349031> >.
- 53 LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950. ISSN 0002-7863.
- 54 OLIVEIRA, M. M. et al. Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 2, p. 429-435, 2005. ISSN 0021-9797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705006430> >.
- 55 MURRAY, C. B.; KAGAN, C.; BAWENDI, M. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. **Annual Review of Materials Science**, v. 30, n. 1, p. 545-610, 2000. ISSN 0084-6600.
- 56 ZHAO, Y.; ZHANG, Z.; DANG, H. A simple way to prepare bismuth nanoparticles. **Materials Letters**, v. 58, n. 5, p. 790-793, 2004. ISSN 0167-577X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X03006189> >.
- 57 TOGHILL, K. E. et al. The Fabrication and Characterization of a Bismuth Nanoparticle Modified Boron Doped Diamond Electrode and Its Application to the Simultaneous Determination of Cadmium(II) And Lead(II). **Electroanalysis**, v. 20, n. 16, p. 1731-1737, 2008. ISSN 1521-4109. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200804277> >.
- 58 LÓPEZ-SALINAS, F. I. et al. Synthesis and characterization of nanostructured powders of Bi₂O₃, BiOCl and Bi. **Materials Letters**, v. 64, n. 14, p. 1555-1558, 2010. ISSN 0167-577X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X10003356> >.
- 59 MEIRA, M.; SILVA, C. L.; LEAL FILHO, J. R. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTES PARA O DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE

- MATRIZ POLIMÉRICA. **Cadernos de Prospecção**, v. 8, n. 1, p. 48, 2015. ISSN 2317-0026.
- 60 GEORGAKILAS, V. et al. Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 26, p. 2679-2694, 2007. ISSN 0959-9428. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B700857K> >.
- 61 LIANG, S. et al. Superior cycle performance of Sn@ C/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 6, p. 1400-1404, 2011. ISSN 0022-4596.
- 62 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004. ISSN 0036-8075.
- 63 DATO, A. et al. Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets. **Nano letters**, v. 8, n. 7, p. 2012-2016, 2008. ISSN 1530-6984.
- 64 KIM, K. S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **nature**, v. 457, n. 7230, p. 706-710, 2009. ISSN 0028-0836. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nature07719> >.
- 65 HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958/03/01 1958. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017> >. Acesso em: 2015/02/23.
- 66 HASSAN, H. M. et al. Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 23, p. 3832-3837, 2009.
- 67 STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622307000917> >.
- 68 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007. ISSN 1476-1122.

- 69 SEOW, Z. et al. Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods and nanospheres in dye-sensitized solar cells. **Nanotechnology**, v. 20, n. 4, p. 045604, 2009. ISSN 0957-4484.
- 70 GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, 2005. ISSN 0142-9612. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961204009317> >.
- 71 FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S. et al. Differential Pulse Voltammetric Determination of Paraquat Using a Bismuth-Film Electrode. **Electroanalysis**, v. 22, n. 11, p. 1260-1266, 2010. ISSN 1521-4109. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200900553> >.
- 72 JÚNIOR, L. R. et al. Development of a new FIA-potentiometric sensor for dopamine based on EVA-copper(II) ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 481, n. 1, p. 34-41, 2000. ISSN 1572-6657. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002207289900474X> >.
- 73 JUSTINÁGOODING, J. Demonstration of the importance of oxygenated species at the ends of carbon nanotubes for their favourable electrochemical properties. **Chemical communications**, n. 7, p. 842-844, 2005.
- 74 SATURNO, J. et al. Electroanalytical detection of Pb, Cd and traces of Cr at micro/nano-structured bismuth film electrodes. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 159, n. 1, p. 92-96, Nov 2011. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000295745900013 >.
- 75 SUGUIHIRO, T. M. et al. An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination. **Bioresource technology**, v. 143, p. 40-45, 2013. ISSN 0960-8524.
- 76 SADAIO, M. Intoxicação por chumbo. **Revista de Oxidologia**, p. 37-42, 2002.
- 77 CESPÓN-ROMERO, R. M.; CARMEN YEBRA-BIURRUN, M. Application of factorial designs for optimisation of on-line determination of cadmium, lead and nickel in welding fumes by atomic absorption spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 88, n. 8, p. 539-547, 2008/07/15 2008. ISSN 0306-7319. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/03067310701861632> >. Acesso em: 2015/04/15.

- 78 ROCHA, A. F. D. Cádmio, chumbo, mercúrio: a problemática destes metais pesados na Saúde Pública?: monografia: Cadmium, lead, mercury: the issue of these metals in Public Health? , 2009.
- 79 MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 126-143, 2014. ISSN 1984-6835.
- 80 BARANDAS, A. et al. Recuperação de cádmio de baterias níquel-cádmio via extração seletiva com tributilfosfato (TBP). **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 712, 2007. ISSN 0100-4042.
- 81 AGENCY, E. P. **National recommended water quality criteria correction**. 822-2-99-001, E. Washington DC. 25 1999.
- 82 CONAMA, C. N. D. M. A. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA**. CONAMA 2005.
- 83 FERREIRA, H. S. Desenvolvimento de estratégias analíticas para determinação de cádmio e chumbo em amostras de água de refinaria e especiação de arsênio e antimônio em amostras de alimentos. 2009.
- 84 SOLANGE CADORE, É. M., MIRIAN CRISTINA SANTOS. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1533-1542, 2008.
- 85 FERREIRA, R. J. S. **Determinação de metais traço em sedimentos de rios**. 2001. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, UFSC, Florianópolis, SC.
- 86 FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S. et al. Inexpensive and disposable copper mini-sensor modified with bismuth for lead and cadmium determination using square-wave anodic stripping voltammetry. **Analytical Methods**, v. 5, n. 1, p. 202-207, 2013. ISSN 1759-9660. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C2AY26078F> >.

- 87 TOGHILL, K. E. et al. Electroanalytical Determination of Cadmium (II) and Lead (II) Using an Antimony Nanoparticle Modified Boron-Doped Diamond Electrode. **Electroanalysis**, v. 21, n. 10, p. 1113-1118, 2009. ISSN 1521-4109.
- 88 NADAGOUDA, M. N.; VARMA, R. S. Green and controlled synthesis of gold and platinum nanomaterials using vitamin B2: density-assisted self-assembly of nanospheres, wires and rods. **Green Chemistry**, v. 8, n. 6, p. 516-518, 2006. ISSN 1463-9262. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B601271J> >.
- 89 NADAGOUDA, M. N.; VARMA, R. S. Green Synthesis of Ag and Pd Nanospheres, Nanowires, and Nanorods Using Vitamin B2: Catalytic Polymerisation of Aniline and Pyrrole. **Journal of Nanomaterials**, v. 2008, 2008. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1155/2008/782358> >.
- 90 SWANSON, H. E. et al. **Standard X-ray diffraction powder patterns. Vol. IV, Data for 42 inorganic substances.** [Washington, D.C.]: National Bureau of Standards, 1955. ii, 75 p. Disponível em: < <http://catalog.hathitrust.org/Record/007291112> <http://hdl.handle.net/2027/mdp.39015077578360> >.
- 91 ELI LILLY AND COMPANY, I., INDIANA, USA., PRIVATE COMMUNICATION
- 92 BATTLE, P. et al. The structural properties of the oxygen conducting δ phase of Bi₂O₃. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 16, n. 17, p. L561, 1983. ISSN 0022-3719.
- 93 SUSLICK, K. S. et al. Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts. **Materials Science and Engineering: A**, v. 204, n. 1, p. 186-192, 1995. Disponível em: < <http://www.ingentaconnect.com/content/els/09215093/1995/00000204/00000001/art09958> [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09958-1](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(95)09958-1) >.
- 94 HUSSAIN, I. et al. Size-Controlled Synthesis of Near-Monodisperse Gold Nanoparticles in the 1–4 nm Range Using Polymeric Stabilizers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 47, p. 16398-16399, 2005/11/01 2005. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ja055321v> >.

- 95 CHEN, J. H.; IWASAKI, H.; KIKEGAWA, T. STRUCTURAL STUDY OF THE HIGH-PRESSURE-HIGH-TEMPERATURE PHASE OF BISMUTH USING HIGH ENERGY SYNCHROTRON RADIATION. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 58, n. 2, p. 247-255, 1997. ISSN 0022-3697. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369796001199> >.
- 96 AGUSTINI, D. **DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES DE INTERESSE AMBIENTAL E FARMACÊUTICO UTILIZANDO ELETRODOS MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO**. 2014. 146 (Mestrado). Departamento de química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- 97 LEITE, F. **Validação em análise química**. Átomo, 2002. ISBN 9788586491184. Disponível em: <
<https://books.google.com.br/books?id=2wxfAAAACAAJ> >.